



**Уральский
федеральный
университет**

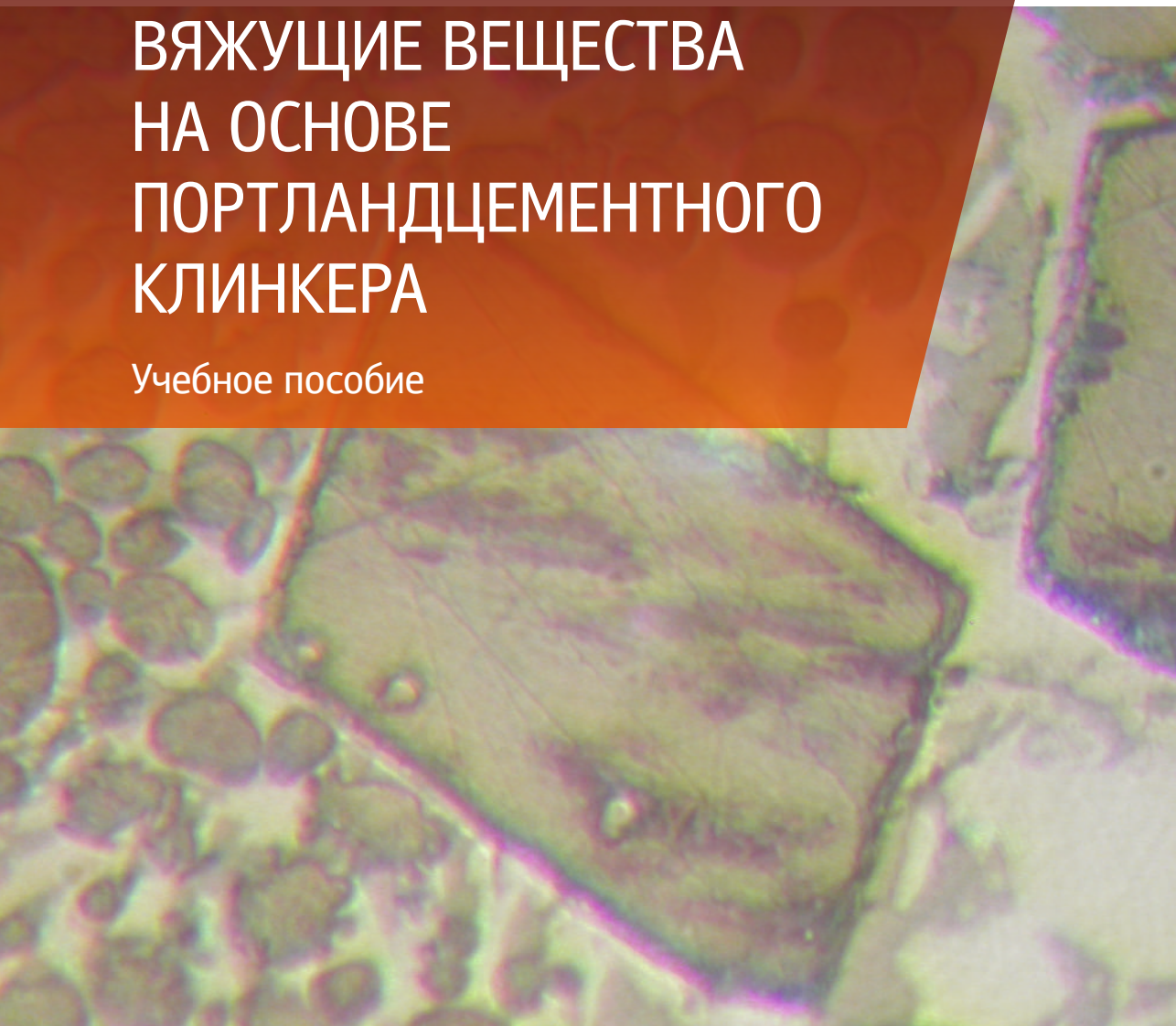
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт новых материалов
и технологий**

Н. Н. БАШКАТОВ

ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Н. Н. Башкатов

ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки
08.03.01 — Строительство, 18.03.01 — Химическая технология

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2021

УДК 666.9(075)

ББК 35.41я7

Б33

Рецензенты:

кафедра «Строительный инжиниринг и материаловедение» Пермского национального исследовательского политехнического университета (и.о. завкафедрой д-р техн. наук, проф. *В. А. Харитонов*);

Т. Н. Черных, д-р техн. наук, проф. кафедры «Строительные материалы и изделия» Южно-Уральского государственного университета (национального исследовательского университета)

Научный редактор — проф., д-р техн. наук *Ф. Л. Канустин*

Башкатов, Н. Н.

Б33 Вяжущие вещества на основе портландцементного клинкера : учебное пособие / Н. Н. Башкатов ; М-во науки и высш. обр. РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 192 с.
ISBN 978-5-7996-3194-9

В пособии рассмотрены основные типы вяжущих веществ, получаемых на основе портландцементного клинкера, виды добавок, особенности производства, области применения. Приведены физико-химические закономерности влияния добавок на свойства и гидратацию вяжущих материалов. Издание предназначено для изучения курсов «Вяжущие материалы» и «Химическая технология производства вяжущих материалов» студентов всех форм обучения по направлению подготовки бакалавров 08.03.01 «Строительство» и 18.03.01 «Химическая технология». Может быть использовано работниками цементных заводов и предприятий по производству бетонов и железобетонных изделий.

Библиогр.: 34 назв. Табл. 28. Рис. 27.

УДК 666.9(075)

ББК 35.41я7

ISBN 978-5-7996-3194-9

© Уральский федеральный
университет, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Быстротвердеющие цементы	9
1.1. Физико-химические основы ускорения процессов твердения	9
1.2. Особенности производства быстротвердеющих цементов	14
1.3. Свойства быстротвердеющих цементов	22
1.4. Вопросы для самоподготовки	24
2. Высокопрочные цементы	25
2.1. Сырьевые материалы и минеральный состав	25
2.2. Особенности производства и свойства высокопрочных цементов	28
2.3. Вопросы для самоподготовки	33
3. Белый и цветные цементы	34
3.1. Сырьевые материалы и основные показатели шихты	34
3.2. Размол сырьевых компонентов	38
3.3. Обжиг клинкера	40
3.4. Отбеливание клинкера.....	43
3.5. Сушка и размол клинкера	48
3.6. Свойства и применение белого портландцемента.....	51
3.7. Цветные цементы	53
3.8. Вопросы для самоподготовки	59
4. Сульфатостойкие цементы	60
4.1. Минеральный состав.....	61
4.2. Свойства сульфатостойких цементов	64
4.3. Вопросы для самоподготовки	66
5. Цементы для асбестоцементных изделий и транспортного строительства	67
5.1. Цементы для асбестоцементных изделий	67
5.2. Цементы для транспортного строительства.....	69
5.3. Вопросы для самоподготовки	71

6. Цементы с поверхностно-активными добавками.....	73
6.1. Пластифицированный портландцемент	73
6.1.1. Физико-химические основы действия гидрофильных добавок	74
6.1.2. Особенности производства пластифицированных цементов	85
6.1.3. Свойства пластифицированных цементов	88
6.2. Гидрофобный цемент.....	93
6.2.1. Физико-химические основы действия гидрофобизирующих добавок	95
6.2.2. Особенности производства гидрофобных цементов	98
6.2.3. Свойства гидрофобных цементов	100
6.3. Вопросы для самоподготовки	108
7. Пуццолановые цементы.....	109
7.1. Активные минеральные добавки.....	109
7.2. Особенности производства и свойства пуццоланового цемента.....	125
7.3. Вопросы для самоподготовки	132
8. Шлакопортландцемент.....	134
8.1. Доменные гранулированные шлаки.....	134
8.2. Электротермофосфорные шлаки	150
8.3. Особенности производства и свойства шлакопортландцемента.....	151
8.4. Вопросы для самоподготовки	163
9. Тампонажные портландцементы	165
9.1. Требования к тампонажным портландцементам.....	167
9.2. Классификация, состав и свойства тампонажных портландцементов.....	176
9.3. Гидратация тампонажных портландцементов	180
9.4. Вопросы для самоподготовки	186
Список библиографических ссылок	188

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий строительства, применение монолитного бетонирования, попытки использования специальных 3D-принтеров, строительство не отдельных домов, а многоэтажных жилых комплексов с развитой подземной инфраструктурой требует от индустрии строительных материалов производства особых цементов со специальными свойствами. Эти цементы должны характеризоваться повышенной прочностью, быстро твердеть, сохранять свои свойства в агрессивных средах, но при этом быть достаточно дешевыми.

Получать подобные вяжущие, не меняя технологии производства портландцементного клинкера, можно двумя путями. Первый — изменяя минералогический состав клинкера. Как известно, в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ существует область кристаллизации его составов. Очевидно, что клинкеры, получаемые в одном секторе, будут отличаться по своим свойствам от клинкеров, находящихся в противоположном секторе. Благодаря этому возможно получение цементов с разными свойствами: быстротвердеющих, сверхбыстротвердеющих, высокопрочных, белых, для асбестоцементных изделий, для дорожного строительства, сульфатостойких, некоторых видов тампонажных. Все они имеют определенный минералогический состав, обуславливающий их свойства, но в некоторых случаях требуются особые сырьевые материалы, дополнительные технологические переделы и оборудование, как, например, при производстве белого цемента.

В данном случае следует напомнить о характеристиках общестроительного клинкера. Согласно ГОСТ 31108–2016 суммарное содержание минералов-силикатов в нем должно быть не менее 67 %, отношение CaO/SiO_2 — не менее 2,0 и содержание MgO — не более 5 %, в отдельных случаях допускается до 6 при условии, что он выдерживает испытания на равномерность изменения объема по ГОСТ 30744–2001 [1, с. 4].

Второй путь — совместный размол портландцементного клинкера с различного рода добавками, обуславливающий изменение не только

свойств вяжущего, но и его названия. Таким образом получают смешанные цементы: пуццолановые, тампонажные, шлакопортландцемент, с поверхностно-активными добавками, цветные. В этом случае клинкер является одним из компонентов вяжущего, хотя по своему минералогическому составу ничем не отличается от общестроительного, но появляются новые сырьевые материалы — добавки, количество которых меняется от 0,3 у вяжущих с поверхностно-активными веществами до 95 % у шлакопортландцемента. В последнем случае можно говорить о том, что роль добавки выполняет уже сам клинкер. Это позволяет заводам, оснащенным только одной вращающейся печью, таким как «Невьянский цементник» и ряду других, иметь обширный ассортимент продукции.

Говоря о минеральных и полимерных добавках, с помощью которых мы получаем новые виды цементов, необходимо понимать, что они не являются таковыми в прямом смысле этого слова, а, с точки зрения технологии, рассматриваются как составная часть вещественного состава вяжущего вещества. Это означает, что в такие цементы возможно введение еще дополнительного количества добавок, призванных улучшить свойства получаемых вяжущих или бетонов на их основе.

Вещества, вводимые в качестве компонентов вещественного состава, определяются ГОСТ 24640—91 и ГОСТ 31108—2016. Согласно ГОСТ 24640—91 добавки, вводимые в цемент, подразделяются:

- на компоненты вещественного состава;
- регулирующие свойства цемента;
- технологические, то есть такие, которые облегчают процесс размола, но не оказывают при этом существенного влияния на его свойства [2, с. 1].

Первые, в свою очередь, подразделяют на активные минеральные, имеющие гидравлические или пуццоланические свойства и наполнители. Об активных минеральных добавках подробно рассказано в главе 7.

Добавки, регулирующие свойства цемента по своему характеру, подразделяются на регулирующие основные и специальные свойства. Первые подразделяются:

- на регуляторы сроков схватывания;
- ускорители твердения;
- повышающие прочность, то есть такие, которые повышают активность цемента;
- пластификаторы — снижающие водопотребность.

Вторые классифицируются:

- на водоудерживающие. Они повышают седиментационную устойчивость цементного теста, снижают его водоотделение;
- гидрофобизирующие, то есть повышающие устойчивость цемента к воздействию влаги воздуха;
- регулирующие объемные (линейные) деформации цементного камня (расширение или усадку цемента);
- регулирующие тепловыделение. Снижают или повышают теплоту гидратации за определенный срок;
- улучшающие декоративные свойства цементов: повышают белизну или улучшают цвет;
- регулирующие плотность цементного теста — утяжеляющие и облегчающие;
- регулирующие тампонажно-технические свойства цемента [2, с. 1].

Очевидно, что в качестве добавок теоретически возможно использовать различные вещества, поэтому для понимания их эффективности вводят понятия критерия оценки свойств таких материалов (табл. 1).

Таблица 1

Критерии оценки свойств добавок [2, с. 2]

Вид добавки	Основной эффект	Критерий
Компонент вещественного состава	Экономия клинкера	Снижение доли клинкера больше, чем снижение его активности
Технологические	Интенсификация помола	Сокращение продолжительности помола до заданной дисперсности не менее чем на 10 %
Регуляторы сроков схватывания	Ускорение или замедление схватывания	Изменение классификационного признака
Ускорители твердения	Повышающие прочность в различные сроки	Не менее 10 % в возрасте 1 или 3 сут
Пластификаторы	Снижение водопотребности	Снижение нормальной густоты не менее чем на 3 %
Водоудерживающие	Уменьшающие водоотделение	Не менее чем на 10 %
Гидрофобизаторы	Повышающие сохранность цемента	Увеличение времени всасывания капли воды
Регулирующие деформацию при твердении	Снижение усадки или изменение расширения в заданных пределах	Изменение линейных деформаций не менее чем на 50 %

Окончание табл. 1

Вид добавки	Основной эффект	Критерий
Регулирующие тепловыделение	Снижение тепловыделения	Не менее чем на 10 % в возрасте 7 сут
Улучшающие декоративные свойства	Улучшение цвета, повышение белизны	Соответствие эталону цвета, повышение сортности
Регулирующие плотность цементного теста и растворов тампонажных цементов	Облегчение, утяжеление	Изменение классификационного признака

В первых пяти главах учебного пособия рассмотрены вяжущие, получаемые изменением минерального состава клинкера, в остальных — введением соответствующих добавок. Основное внимание при этом уделено добавкам-компонентам вещественного состава, пластификаторам и гидрофобизаторам, видам и свойствам пуццолановых добавок и шлаков.

Технология производства полностью не показана, поскольку она мало отличается от получения общестроительного портландцемента. Основные отличия могут быть связаны только с изменением режимов работы некоторых агрегатов. Описаны отдельные новые переделы и оборудование, необходимые для получения соответствующих вяжущих материалов. Приведены требования к сырьевым материалам и сырьевой смеси, свойства вяжущих веществ.

1. БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ЦЕМЕНТЫ

Физико-химические основы ускорения процессов твердения ○ Особенности производства

быстротвердеющих цемента ○ Свойства быстротвердеющих цемента

Под быстротвердеющим понимают цемент, который при нормальном твердении в двухсуточном возрасте показывает не менее 30–50, а в трехсуточном 75–80 % от своей классной прочности, хотя по ГОСТ 31108–2016 последний показатель не нормируется. После тепловлажностной обработки он может показывать до 90 % месячной прочности. На ряду с быстротвердеющими, промышленность строительных материалов выпускает высокопрочные и особобыстротвердеющие портландцементы. Разница между двумя последними по минеральному составу, способу производства и свойствам незначительна. Высокопрочные цементы в возрасте 28 сут показывают 70–80 МПа.

Получение быстротвердеющих цементов предполагает создание условий, обеспечивающих интенсивное протекание реакций гидратации частичек вяжущего с первых минут их затворения водой и резкий рост кривой прочности во времени. Схватывание и твердение — сложный физико-химический процесс, изучению которого посвящено достаточно большое количество научных работ. Очевидно, что для его понимания необходимо вспомнить теории твердения вяжущих веществ.

1.1. Физико-химические основы ускорения процессов твердения

В учебном пособии основное внимание уделено топохимической теории А. А. Байкова и ряду других, дополняющих ее.

В своей теории А. А. Байков попытался совместить воззрения А. Л. Ле-Шателье и В. Михаэлиса, объясняя твердение совокупно-

стью коллоидных и кристаллизационных процессов. Он разбил процесс твердения на три стадии (периода), которые могут накладываться друг на друга, поскольку в объеме одной частицы на разной глубине одновременно могут идти различные процессы. Первая стадия — растворение и образование насыщенного раствора, как и у Ле-Шателье. Здесь происходит небольшой подъем температуры, поскольку экзотермия реакций гидратации частично компенсируется эндотермией растворения. Вторая стадия — образование коллоидной массы — схватывание теста. Происходит прямое присоединение воды к твердой фазе, образование высокодисперсных гидратных соединений коллоидных размеров. Эти процессы сопровождаются выделением тепла. Тесто схватывается, но прочности пока не приобретает, поскольку между частицами нет сцепления. Третий период характеризуется перекристаллизацией коллоидных частичек в более крупные, срастание их между собой, что приводит к росту механической прочности системы, то есть твердению.

Развил представления А. А. Байкова В. Н. Юнг, предложивший теорию о микробетоне. Он указал, что затвердевший цемент состоит из коллоидальной изотропной массы, большого количества рассеянных в ней микрокристаллов и неразложившихся зерен клинкера различных размеров. Поскольку подобная масса неоднородна, то цементный камень можно представить в виде своеобразного микробетона. Силы сцепления, развивающиеся на поверхностях соприкосновения продуктов гидратации и зерен включений, должны иметь, по мнению В. Н. Юнга, существенное значение для физико-механических свойств затвердевшего вяжущего. Как указывает автор, для достижения специальных свойств различных цементов необходимо изучать и рационально строить минеральный и гранулометрический состав вяжущих материалов [3, с. 386].

А. Е. Шейкин, основываясь на приведенных выше теориях, предположил, что при гидратации минералов портландцементного клинкера образуется два вида новообразований: кристаллические и гелеподобные. Первые образуют скелет и отвечают за прочностные характеристики цементного камня. Вторые заполняют пространство между твердеющей массой и отвечают за такие свойства, как морозостойкость, сульфатостойкость и ряд других. При этом свойства затвердевшего цементного камня зависят от того, какие новообразования преобладают. А. Е. Шейкин предлагает расчет безразмерного коэффициента, назна-

чая величину которого можно добиться соответствующей структуры и прочности затвердевшего вяжущего [4, с. 11].

По мнению В. Ф. Журавлева, клинкерные минералы представляют собой неустойчивые соединения. При взаимодействии с водой они будут ее поглощать, а вследствие различных по размерам и формам пустот и скважин в кристаллических ячейках скорость проникновения воды, и соответственно их гидратация, будет различной. В результате образования и утолщения на поверхности зерен цемента гидратных оболочек последние разрушаются по плоскостям наименьшей прочности и переходят в воду затворения в виде большого количества мелких кристаллов новообразований. Сцепление последних обуславливает механическую прочность затвердевшего цементного камня [4, с. 13].

Вышеприведенные теории имеют ряд общих моментов, исходя из которых можно представить взаимодействие цемента с водой следующим образом. Процессы гидратации развиваются на поверхности зерен вяжущего. При их малых размерах это приводит к появлениям коллоидов. В момент затворения частички окружены газовыми оболочками из воздуха, углекислоты и паров воды. Вода вытесняет газы и окружает частички, начинается процесс гидратации, в результате которого молекулы твердого вещества переходят в раствор. В первую очередь в раствор переходят новообразования, получаемые за счет гидратации C_3A , далее $Ca(OH)_2$, который образуется при взаимодействии с водой C_3S .

Вода, окружающая зерно, быстро насыщается гидроксидом кальция, гидратами алюминатов и ферритов кальция. Поскольку все эти соединения плохо растворимы, то образуются неустойчивые, метастабильные пресыщенные коллоидные растворы. Процесс образования подобных растворов получил название *начала схватывания вяжущего вещества*. Не прореагировавшие до конца зерна цемента продолжают выделять новые порции гидратов, создающих неустойчивость и неоднородность системы. Это приводит к распаду коллоидного геля и выделению из него субмикрокристаллов, что обеспечивает уплотнение всей системы и характеризуется ростом прочности твердеющего цемента. С течением времени уплотнение достигает максимальных результатов, обуславливающих превращение всей системы в затвердевший монолит [4, с. 14].

Исходя из вышесказанного, возникает вопрос: какова роль отдельных клинкерных минералов в быстром твердении и высокой двухсу-

точной прочности? Для ответа на него можно рассмотреть четыре вида цементов: с преобладанием алита, белита, трехкальциевого алюмината и браунмиллерита (табл. 2).

Таблица 2

Состав продуктов гидратации цементов [4, с. 17]

№ п/п	Фазовый состав цемента, мас. %				Воз- раст гидра- тации, сут	Продукты гидратации, мас. %				Доля непро- реагиро- вавшего клинкера, мас. %
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF		$Ca(OH)_2$	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	$CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$	
1	82,47	0,71	9,59	5,38	1	6,00	13,00	11,20	1,10	69,00
					3	12,00	25,00	12,00	1,00	50,00
					28	20,00	42,00	13,00	2,00	23,00
2	9,61	65,25	10,47	13,80	1	0,50	3,50	13,50	2,50	80,00
					3	1,00	7,00	17,00	3,00	72,00
					28	2,00	18,00	18,00	4,00	58,00
3	59,32	19,20	16,60	5,85	1	4,00	10,60	15,00	1,00	70,00
					3	8,00	20,00	18,00	1,00	53,00
					28	13,00	33,50	21,00	1,50	31,00
4	56,39	18,25	—	25,05	1	4,00	8,00	8,00	5,00	75,00
					3	8,50	17,00	10,50	6,00	58,00
					28	13,00	33,00	13,00	8,00	33,00

Из данных вяжущих будет быстрее твердеть и отличается наибольшей прочностью цемент № 1 (алитовый). Медленнее всех твердеет и имеет минимальные показатели $R_{сж}$ цемент № 2 (белитовый). Оставшиеся два занимают промежуточное положение. Рассмотрение минерального состава цементов № 1 и 2 и их продуктов гидратации показывает, что первый содержит более 82 % алита фактически при полном отсутствии белита, второй, наоборот, более 65 % C_2S при очень малом C_3S . Также существенно отличается содержание продуктов гидратации: намного отличается суммарное содержание гидроксида и гидроалюмината кальция в начальные сроки, в дальнейшем оно выравнивается. Однако у первого, алитового, больше доля $Ca(OH)_2$. Это указывает на то, что алит взаимодействует с водой лучше, чем белит. Действи-

тельно, для полной гидратации последнему минералу требуется около двух лет, на что указывают данные НИИЦементa [5, с. 16]. Соответственно, высокая ранняя прочность именно алитового цемента объясняется более активной гидратацией C_3S , поэтому именно он должен быть основным минералом быстротвердеющего цемента. Кроме того, в процессах твердения положительную роль играют гидроаюминаты кальция, обеспечивающие интенсивный рост прочности в ранние сроки, однако большое их количество не целесообразно из-за пониженной стойкости к физической и химической коррозии.

Анализ физико-химических теорий твердения портландцемента дает следующие выводы:

- процесс гидратации идет по поверхности частички, соответственно, его скорость напрямую зависит от удельной поверхности, т. е. чем тоньше размолот материал, тем быстрее и полнее он будет взаимодействовать с водой, это, в свою очередь, даст резкое увеличение процессов твердения во времени;
- минералы портландцементного клинкера отличаются разной скоростью гидратации, а их продукты обуславливают различную прочность затвердевшего цементного камня;
- ускорить гидратацию можно введением в состав цемента или в воду затворения поверхностно-активных веществ или интенсификаторов твердения.

Исходя из вышесказанного, наибольшей прочностью в ранние сроки твердения обладает трехкальциевый силикат, наибольшей скоростью гидратации — трехкальциевый алюминат. Поэтому высокое содержание в цементе именно этих минералов делает его быстротвердеющим. Минеральный состав такого клинкера для изготовления железобетонных конструкций должен быть следующим, масс. %: C_3S — 60–70; C_2S — 15–20; C_3A — 8–15; C_4AF — 7–10. По рекомендации НИИЦементa содержание C_3S , желательно в ромбоэдрической (тригональной) модификации, должно находиться в пределах 60–70 %, и C_3A — не более 8 % [6, с. 235]. При этом необходимо понимать, что каждый завод подбирает его под особенности своего сырья, оборудования и технологической линии.

В петрографическом отношении клинкер должен иметь равномерную алитовую структуру, содержать многочисленные, хорошо образованные мелкие кристаллы трехкальциевого силиката и достаточное количество стеклообразной фазы. Для этого необходимо:

- приготовление сырьевой смеси с хорошо развитой поверхностью;
- ровный и постоянный режим работы печи с последующим резким охлаждением клинкера [4, с. 57].

1.2. Особенности производства быстротвердеющих цемента

Быстротвердеющие цементы могут быть получены следующими способами:

- обжигом портландцементного клинкера специального минерального состава;
- тонким измельчением высокопрочного портландцементного клинкера;
- введением в состав цемента при его помоле или затворении добавок интенсификаторов твердения;
- комбинацией нескольких или всех из указанных выше методов.

Первый способ заключается в приготовлении сырьевой смеси такого состава, который бы обеспечил получение клинкера с содержанием C_3S в пределах 60–70 % и до 8 C_3A , как это было указано выше. Обычно такие смеси имеют $KN = 0,90–0,92$. Недостатком являются повышенные требования к сырьевым материалам, более тщательная гомогенизация сырьевой смеси и обжиг при более высоких температурах с использованием беззольного топлива [7, с. 343]. Последнее обстоятельство приводит к снижению производительности печи.

Преимуществом второго способа считается использование высокопрочных клинкеров обычного состава, что не усложняет процесс обжига. Его недостаток — значительное снижение производительности цементных мельниц.

Третий способ основан на добавке к портландцементу глиноземистого цемента, двуводного или высокопрочного гипса либо хлорида кальция, а также ряда других добавок в определенных количествах. Подобные вещества способны ускорять процесс твердения вяжущего, которое приобретает высокую прочность в раннем возрасте. Его недостаток — дороговизна основного количества подобных добавок.

Изготовление быстротвердеющих цемента последним способом требует разумного сочетания вышеперечисленных методов, что

достаточно сложно осуществить в рамках одной технологической линии.

Сырье, используемое для производства быстротвердеющих цементов, такое же, как и для обычных: известняки, мел, глины, мергели. Важным условием является его химическая чистота и однородность состава. Оценка качества сырьевых материалов должна вестись по содержанию в них MgO , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , R_2O . При обжиге портландцементной шихты, содержащей оксиды фосфора и титана, последние входят в структуру клинкерных минералов, изменяя кристаллические решетки в первую очередь минералов-силикатов. Это ведет к повышению реакционной способности алита и белита. Так, по данным Л. Д. Ершова, введение с шихту до 0,5 % P_2O_5 приводит к резкому увеличению прочности цементов в ранние сроки [4, с. 23]. Такого же мнения придерживаются А. А. Пашенко и А. В. Волженский [6, с. 168; 7, с. 143].

По данным Л. Д. Ершова, в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ образуются такие соединения, как CaP_2O_6 ; $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$. Первое из них гидравлически не активно. Остальные твердеют, причем скорость их схватывания увеличивается от $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ к $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ соответственно. Наибольшей прочностью обладает $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, хотя все три соединения характеризуются быстрым нарастанием данного параметра с максимальными значениями в возрасте 3 сут. Таким образом, при обжиге портландцементной сырьевой смеси с добавкой фосфорсодержащего компонента в условиях избытка свободной извести, очевидно, будут формироваться высокоосновные фосфаты кальция, обуславливающие быстрое твердение и нарастание прочности вяжущего. По его данным даже 0,5 % P_2O_5 способны увеличить прочностные характеристики портландцемента в 3 сут возрасте, а к 28 сут выйти на те же показатели, что и у обычного цемента [4, с. 51].

Исследования, проведенные Н. Н. Башкатовым и А. А. Цимбаленко на кафедре «Материаловедение в строительстве» УрФУ, показывают, что введение 0,5 % P_2O_5 приводит к β - γ переходу белита в сырьевых смесях с высоким силикатным модулем. Добавка по-разному влияет на спекание сырьевых смесей различного минерального состава и на их прочностные характеристики в 3 сут возрасте (рис. 1). По полученным данным она снижает количество свободной извести только у сырьевых смесей с минимальными значениями коэффициента насыщения и глиноземного модуля и высоким n , прочность же значительно увеличивается только у смесей с высоким значением p и минимальным КН и n .

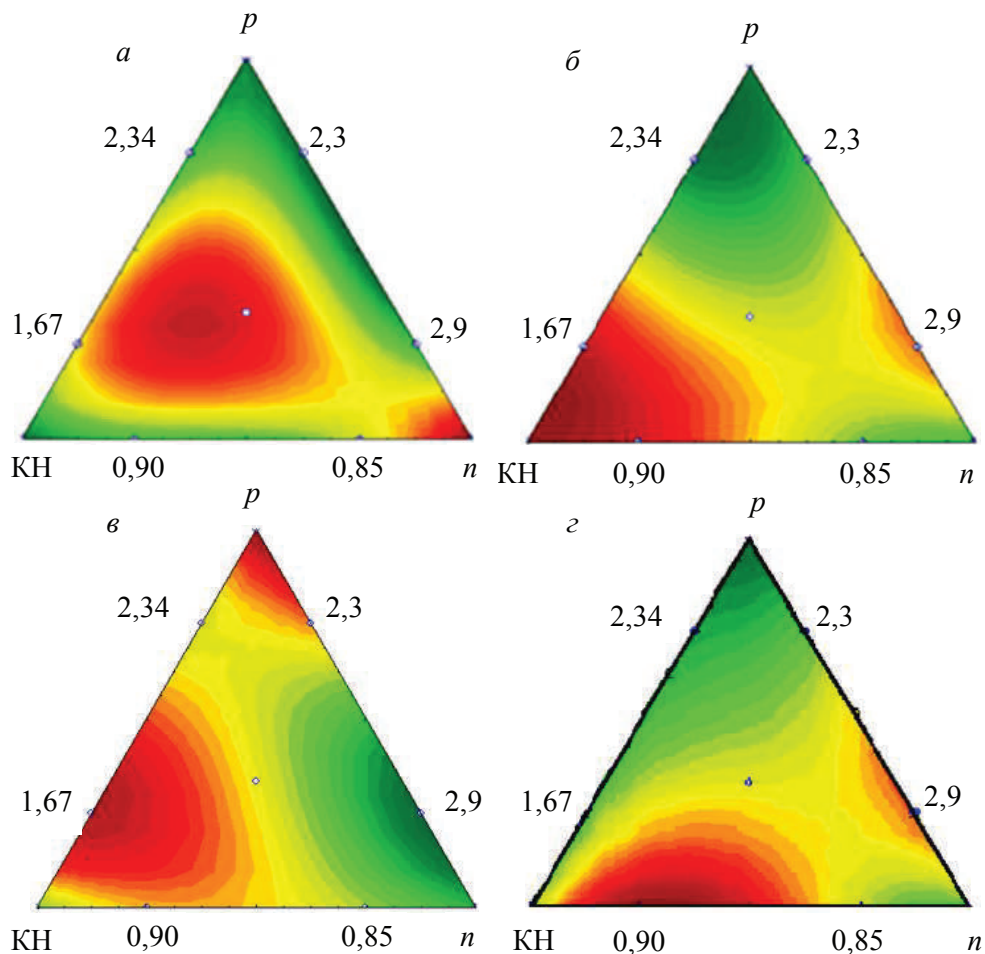


Рис. 1. Влияние модульных характеристик в цементах на основе химически чистых компонентов:

на усвоение свободной извести с 0,5 % P_2O_5 (а); бездобавочный (б); прочность на сжатие в возрасте 3 сут с 0,5 % P_2O_5 (в); бездобавочный (г). Изменение цвета от зеленого к красному — увеличение содержания свободной извести и прочностных характеристик

Кристаллы алита в полученных клинкерах характеризуются четкой четырехугольной формой, но имеют более крупные размеры, чем в бездобавочных клинкерах, в большинстве из них присутствуют зерна оксида кальция, что свидетельствует о незавершении реакции синтеза. Таким образом, существует необходимость увеличения времени обжига и корректировки сырьевой смеси при введении фосфорсодер-

жащего компонента по модульной характеристике, что, несомненно, отрицательно скажется на работе технологической линии. Кроме того, количество добавки должно быть менее 0,5 %, либо она должна работать в комплексе с другими.

Щелочи способны взаимодействовать с C_3S и C_2S по реакциям:



Получаемое в результате соединения $23CaO \cdot K_2O \cdot 12SiO_2$ малоактивно, а выделение значительного количества свободной извести значительно снижает качество клинкера.

Исходя из вышесказанного, рекомендуется содержание в сырьевых материалах R_2O не более 0,5–0,8 %, соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 —0,3–0,5 %. В качестве последних можно применять молотый апатит или фосфогипс. В виде специальных добавок в сырьевую смесь могут вводить титанистые шлаки, плавиковый шпат, $MgSiF_6$.

При производстве быстротвердеющих цементов большое внимание уделяется гомогенизации сырьевой смеси. Примеси кварца, песка, пирита, кремния усложняют подготовку шихты, требуя в отдельных случаях обогащения известнякового или глинистого компонентов. Неоднородность химического состава или неравномерная подача и дозировка отдельных компонентов сырьевой смеси приводят к сильному колебанию химического состава, формированиюglomerобластической структуры клинкера, что существенно влияет на прочностные показатели в ранние сроки.

Еще одним важным переделом производства является тонкий размол сырьевой смеси, особенно если в качестве глинистого компонента используют глины с примесью кварца. Частицы последнего размером 30 мкм могут полностью вступать в реакции только при температуре 1400–1450 °С. Более крупные зерна полностью не реагируют, придавая получаемому клинкеру неоднородную структуру, соответственно, частички кварца с размером более 60 мкм для производства абсолютно недопустимы. Размол сырьевой смеси должен вестись до полного ее прохода через сито № 008.

Обжигают быстротвердеющий клинкер немного иначе, чем обычный. В данном случае необходимо обеспечить получение большего количества алита. Последний при температурах обжига 1400–1450 °С выкристаллизовывается из расплава, а время пребывания материала

в зоне обжига вращающейся печи не превышает 10–15 мин. При таких условиях сложно получить C_3S в количествах, необходимых для быстротвердеющих цементов. Решить эту проблему может изменение вязкости расплава — чем она меньше, тем интенсивнее будет идти синтез трехкальциевого силиката. Для этого в сырьевую смесь вводят специальные добавки-плавни — минерализаторы.

Наиболее эффективными минерализаторами считаются Fe_2O_3 , $Mg-SiF_6$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, а также фториды некоторых металлов. Из последних применяют в основном NaF , CaF_2 и MgF_2 , причем в данном случае они расположены по силе своего влияния на снижение температуры обжига. Введение NaF до 1 % уже при 1350 °С обеспечивает хорошую кристаллизацию клинкера. Количество свободной извести при этом уменьшается с 40,5 у обычного клинкера до 1,9 % у клинкера с минерализатором. Добавка фтористого кальция снижает вязкость расплава примерно в два раза, что позволяет уменьшить температуру обжига на 100–150 °С. Из других добавок хорошо проявляют себя оксиды марганца, магния, натрия. Могут работать минерализаторами хлористый кальций и гипс при их количестве 1–2 % [4, с. 31]. Положительный эффект минерализаторов заключается не только в том, что они снижают температуру начала плавления и застывания расплава, но и в том, что благодаря этому свойству удлиняется зона обжига, то есть увеличивается время нахождения материала в зоне, где скорость синтеза трехкальциевого силиката максимальна.

Наряду с вязкостью жидкой фазы большое значение для формирования ряда свойств цемента имеет ее количество. С этой точки зрения быстротвердеющие цементы подразделяются на три группы:

- маложидкофазные, содержащие менее 20 % расплава;
- со средним количеством, у которых жидкой фазы должно быть в пределах 20–30 %;
- высокожидкофазные — с содержанием жидкости более 30 %.

Очевидно, что у каждой группы есть свои особенности. Первая требует высоких температур обжига, что приводит к снижению производительности печи. Соответственно, для получения вяжущих, входящих в эту группу, требуются тепловые агрегаты с высокоустойчивой футеровкой. Все это приводит к достаточно высокой себестоимости таких цементов, но они характеризуются повышенными показателями прочности.

Вторая и третья группы содержат цементы, которые легко обжигаются, сохраняя при этом футеровку и производительность печи как при

обжиге общестроительного клинкера. Основные отличия их от первой группы и друг от друга в показателях прочности, сроках схватывания и тепловыделении.

Кроме обжига на свойства быстротвердеющих цементов оказывает значительное влияние его охлаждение. В первую очередь, речь идет о зоне охлаждения печи, длина которой зависит от режима обжига. Если эта зона короткая, то алит в клинкере получается мелкокристаллический, с размерами 0,15–0,20 мм, удлиненной призматической формы. Белит представлен зернами неправильной формы, размерами 0,04–0,004 мм. Такой цемент показывает прочность на сжатие в возрасте 1, 3 и 28 сут соответственно 29,5; 41,6; 64,0 МПа. Удлинение зоны приводит к росту кристаллов трехкальциевого силиката до 0,35 мм. Прочность на сжатие такого вяжущего в те же временные отрезки 19,3; 32,7; 58,0 соответственно. Таким образом, при изменении режима охлаждения, а следовательно, и обжига, в первую очередь будет меняться характер набора прочности.

Тонкость помола цемента играет важную роль для полного развития свойств быстротвердеющего вяжущего. Как известно, наивысшую прочность показывают частички размером до 10 мкм (табл. 3, 4).

Таблица 3

Прочность некоторых фракций цемента [4, с. 58]

Фракция, мкм	Удельная поверхность, м ² /кг	Предел прочности на сжатие в возрасте, сут, % от исходного цемента	
		3	7
50–60	35,2	31	29
40–50	43,0	39	37
30–40	55,5	81	88
10–20	129,1	159	173
0–10	322,5	221	145

При увеличении $S_{уд}$ с 110 до 390 м²/кг прочность цементов на сжатие увеличивается с 36,58 до 72,5 МПа, но при достижении вяжущим значения удельной поверхности 900 м²/кг повышение прочностных показателей в возрасте 7 и 28 сут не существенно. Это означает, что повышать степень размола цемента до бесконечности невозможно, есть определенный предел, переходить который бесполезно (рис. 2).

Увеличение доли фракции 0–20 приводит к повышению предела прочности затвердевшего цемента, причем прочность на сжатие растет быстрее, чем на растяжение. Очевидно, что гидратация каждой ча-

стички цемента идет от периферии к центру, соответственно, чем она крупнее, тем больше времени требуется для полного протекания реакции. Так, полная гидратация частичек 30–55 в 6 мес составляет всего 20 %. Общестроительный цемент при его обычном помоле состоит на 80 % из зерен размером 40 мкм и на 15 % — 90 мкм.

Таблица 4

Зависимость прочности цемента от удельной поверхности [4, с. 59]

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Предел прочности на сжатие в возрасте, сут, МПа						
	1	3	7	28	90	180	365
188,3	8,4	25,9	39,0	53,3	52,0	52,1	68,5
210,4	14,5	27,9	44,5	47,0	60,7	60,5	72,2
300,0	14,7	33,7	48,0	57,0	66,7	66,6	72,1
396,6	21,5	46,3	53,5	59,0	53,5	61,2	68,8
510,0	27,7	40,0	47,8	53,6	57,0	59,7	74,0

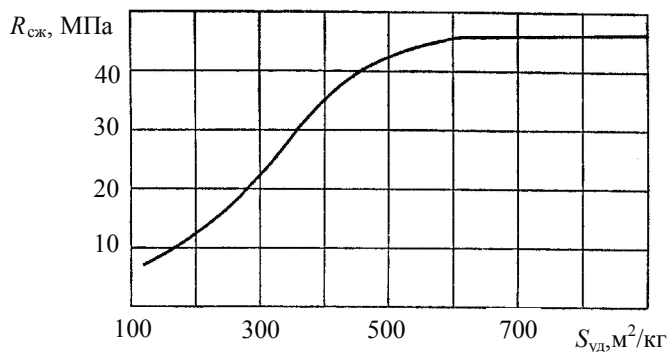


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие от величины удельной поверхности [4, с. 60]

Алит в течение первых суток гидратируется примерно на 15–20 %, к 3 сут — 35–45 и 7–45–70. В месячном возрасте его гидратация составляет 68–75, а к 6–85–94 %. Белит в течение 3 сут взаимодействует с водой только на 4–7 %. Трехкальциевый алюминат гидратируется довольно быстро: за сутки — на 70, 3 сут — 80–82 и к полугоду — до 95 %.

Прямая функциональная зависимость прочности вяжущего от его удельной поверхности справедлива только до определенного предела. Разница удельной поверхности цементов обусловлена разным содержанием фракции 0–10 мкм. Если в цементе с удельной поверхностью $565 \text{ м}^2/\text{кг}$ ее 45 %, а в вяжущем с $S_{уд} = 900 \text{ м}^2/\text{кг}$ — 70 %, то прочност-

ные показатели этих материалов практически равны, даже наблюдается некоторое замедление набора прочности в возрасте 90 и 128 сут.

Возможно, это связано с тем, что данная фракция фактически мгновенно взаимодействует с водой, однако она играет важную роль при производстве именно быстротвердеющих цементов.

Помол вяжущего осуществляется в шаровой мельнице, работающей в закрытом цикле с сепаратором, однако в связи с его повышенной удельной поверхностью, применение именно таких агрегатов не всегда эффективно из-за налипания материала на мелющие тела и бронеплиты, а также расхода части энергии на их нагрев и нагрев самого материала. Иногда в качестве размольного оборудования используют центробежные: ударно-струйные мельницы или вибромельницы.

В первых частицы материала выбрасываются с большой скоростью из вращающегося ротора и бьются о специальную отбойную плиту. После этого мелкие частички отделяются центробежным сепаратором, крупные возвращаются обратно в мельницу.

Вторые считаются наиболее перспективными именно для сверхтонкого размола, поскольку в данном случае их КПД в 1,5–2 раза выше, чем у шаровых. Вибрация осуществляется специальным вибратором, соединенным с электродвигателем. Число колебаний — 1500–3000 в мин, их амплитуда — 1,5–3,0 мм. Измельчение, как и в шаровой мельнице, происходит с помощью специальных мелющих тел цилиндрической или шарообразной формы, разных размеров, выполненных из специальной стали или керамики. Мелющие тела загружают на 75–80 % объема мельницы. Для сверхтонкого измельчения в подобном агрегате оптимальными считаются условия, при которых частицы материала подвергаются многократному воздействию относительно небольших ударных усилий, способных расшатать структуру материала. При этом в поверхностном слое частиц накапливается большое количество микротрещин, облегчающих разрушение. По мере их измельчения значительная часть поверхностных дефектов отпадает, частица расслаивается по поверхности, дальнейшее ее разрушение происходит труднее.

Особенностью использования вибромельниц является то, что они наиболее эффективно размалывают материал первоначальным размером 1–2 мм. Перед ними, как правило, устанавливают обычные шаровые мельницы или помольные агрегаты любого другого типа, способные добиться таких размеров. Размер частичек на выходе из вибромельницы — менее 60 мкм. Работать они могут как в периодиче-

ском, так и в непрерывном цикле. Первый применяют для трудноразмалываемых материалов типа твердых сплавов, графита, крокусов, второй подходит для получения цементов.

Использование второго режима работы возможно, если применяют отбор материала путем отсоса измельченных частичек материала или выноса их из мельницы потоком воздуха. В первом случае она работает под определенным разряжением, во втором — под давлением. После выхода из вибормельницы материал проходит сепаратор, и более крупные частички возвращаются на домол. Возможен также отбор материала по принципу свободного прохода. Такие установки отличаются большей производительностью, но дают вяжущее более грубого помола. Цементы, прошедшие размол или домол на вибромельницах, отличаются повышенным содержанием фракции менее 3 мкм. Это определяет их более высокую суточную прочность.

Полученный цемент перед отправкой его потребителю или его применением какое-то время хранится на складе завода либо строительной организации. Очевидно, что при хранении быстротвердеющие цементы теряют свои характеристики быстрее, чем общестроительные, что затрудняет их длительное хранение. Связано это, в первую очередь, с более тонким помолом. Прочностные характеристики быстротвердеющего вяжущего снижаются на 15–22 % за первые 3 сут хранения в бумажных мешках и на 40–47 % — за 60 сут [4, с. 88]. Активировать такой цемент можно путем разрушения образующейся на его частичках оболочки, состоящей из смеси гидроксида и карбоната кальция. Этого можно достигнуть либо путем механического размалывания вяжущего, либо химическим воздействием кислот, способных растворить оболочку. В последнем случае обычно используют соляную, азотную или серную кислоту, при этом наиболее эффективна первая из них, так как одним из продуктов распада оболочки в этом случае будет являться хлористый кальций — ускоритель процессов твердения.

1.3. Свойства быстротвердеющих цементов

Согласно ГОСТ 31108–2016 быстротвердеющие цементы имеют классы 32,5R; 42,5R и 52,5R (табл. 5). В них ограничивают содержание свободной извести и щелочей 0,5 %, оксида магния не более 5 %.

Размол должен быть такой, чтобы на сите № 02 остаток отсутствовал, на № 008 был не более 2–3 %. Их удельная поверхность — 350–400 м²/кг [6, с. 235; 7, с. 343]. При этом во избежание проявления ложного схватывания при помолке нельзя допускать повышения температуры в помольном агрегате. По другим своим свойствам они идентичны общестроительным цементам.

Быстротвердеющие цементы отличаются от общестроительных более интенсивным набором прочности в начальные сроки. Интенсивность роста возрастает при тепловлажностной обработке при 70–80 °С. При этом через 4–6 ч прочность возрастает до 70–80 % от той, которую бетон приобретает в 28 сут при нормальном твердении. Более длительное пропаривание, а также температуры выше 80 °С приводят к замедлению роста прочности и ее недобору. Соответственно, бетоны на таком вяжущем нужно пропаривать только при 70–80 °С с короткой изотермической выдержкой.

Таблица 5

**Прочностные характеристики быстротвердеющих цемента, МПа,
в возрасте, сут**

Класс	2	28	
32,5R	≥10	≥32,5	≤52,5
42,5R	≥20	≥42,5	≤62,5
52,5R	≥30	≥52,5	—

Благодаря своему минеральному составу эти цементы характеризуются более высоким тепловыделением при гидратации, чем обычные. Это привело к тому, что их невозможно использовать для создания массивных железобетонных конструкций, поскольку саморазогрев бетонной смеси приведет к одновременному нагреву всего объема конструкции, а ее охлаждение будет неравномерным: наиболее интенсивным по краям и медленным в центре. Последнее становится причиной возникновения температурных деформаций и разрушения конструкции. Поэтому при использовании быстротвердеющих цемента рекомендуется создавать конструкции с технологическими отверстиями для их более равномерного охлаждения.

Быстротвердеющие цементы целесообразно применять при зимнем бетонировании, при изготовлении высокопрочных и преднапряженных железобетонных изделий и конструкций. Их использование позволяет сократить потребность заводов железобетонных изделий

в металлических формах, в отдельных случаях — отказаться от тепло-влажностной обработки изделий. Применение вяжущих для возведения сооружений из монолитного бетона позволяет резко сократить сроки выдержки конструкции в опалубке.

1.4. Вопросы для самоподготовки

1. Какие способы ускорения твердения цементов существуют?
2. Какой минеральный состав должен быть у быстротвердеющих цементов?
3. Какой тониной помола характеризуются быстротвердеющие цементы?
4. Какие оксиды способны повышать прочностные характеристики портландцемента?
5. Какие фракции портландцемента обладают наибольшими прочностными характеристиками?
6. Какая зависимость существует между удельной поверхностью и прочностными характеристиками вяжущего?
7. В каком возрасте определяется прочность быстротвердеющего цемента?
8. В чем состоят особенности обжига клинкера быстротвердеющего цемента?
9. Какие существуют особенности помола быстротвердеющего цемента?
10. Какие классы быстротвердеющих цементов существуют?
11. Каковы основные отличия свойств быстротвердеющих цементов от общестроительных портландцементов?
12. Где целесообразнее применять быстротвердеющие цементы?

2. ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Сырьевые материалы и минеральный состав ○ Особенности производства и свойства

К высокопрочным цементам относят вяжущие, показывающие в возрасте 28 сут прочность на сжатие порядка 70—90 МПа. Такие цементы были мало распространены в советское время и выпускались в очень незначительном количестве в виде опытных партий. Подобный эпизодический выпуск привел к отсутствию устойчивых технологических параметров и не позволил выявить рациональные области их применения, в то время как за границей такие цементы широко используют при строительстве небоскребов. На сегодняшний день в связи с развитием именно высотного строительства интерес к этим вяжущим в нашей стране достаточно велик.

2.1. Сырьевые материалы и минеральный состав

Производство высокопрочных цемента требует улучшения всех технологических переделов. Одно из основных свойств сырьевой смеси, приготавливаемой для подобных вяжущих, — это ее реакционная способность, от которой зависит полнота протекания реакций клинкерообразования, причем как в твердой, так и жидкой фазах. Данное свойство, в свою очередь, связано с химическим составом сырья, его природой и дисперсностью. Если предположить, что цементная сырьевая смесь состоит только из двух компонентов — карбонатной и глинистой пород, то очевидно, наибольшей реакционной способностью обладает материал, который имеет высокую природную дисперсность. Из карбонатных пород лучше всего подходят мел, рыхлые и неплотные известняки. Из глинистых — монтмориллонитовые глины, легко

размучивающиеся в воде. Наиболее ценным сырьем являются некоторые виды мергеля. Тесный контакт частичек глины и карбонатов в нем, а также их взаимное проникновение обеспечивают высокую реакционную способность.

Поскольку в основном сырьевые материалы мягкие и легко размучиваются, то и смешивать их проще тоже в воде, соответственно, высокопрочные цементы выгоднее производить на заводах, работающих по мокрому способу производства. Кроме того, в таком случае сырьевая смесь станет лучше гомогенизированной.

Соотношение между основными компонентами сырьевой смеси зависит от заданного минерального состава. При этом, поскольку речь идет о высокопрочных вяжущих веществах, он должен быть представлен в первую очередь минералами, обеспечивающими нужное нарастание кривой прочности при экономичной работе печей и цементных мельниц. Как следует из предыдущей главы, наиболее быстротвердеющими минералами, входящими в состав цементного клинкера, являются C_3S и C_3A . Первый обеспечивает абсолютную прочность, второй отвечает за интенсивность твердения. Исходя из этого, ряд ученых: В. Н. Юнг, П. П. Будников, М. И. Стрелов, Л. Д. Ершов — предлагали получать высокопрочные цементы за счет максимального повышения алита в составе клинкера [8, с. 23]. Получить цемент, состоящий на 100 % из трехкальциевого силиката в заводских условиях невозможно, а с содержанием 95 % возможно только за счет двойного обжига, что ведет к усложнению как технологической схемы производства, так и печного агрегата. Производство высокоалитовых клинкеров однократным обжигом приводит к повышению температуры в зоне спекания печи, что усложняет режим обжига, снижает ее производительность и стойкость футеровки, увеличивает количество свободной извести.

Повышенный силикатный модуль совместно с высоким коэффициентом насыщения приводит к тому, что реакционная способность сырьевых смесей значительно снижается. В производственных условиях это приводит к снижению производительности печи и получению клинкера с крупнокристаллической структурой.

Отличие от алита, влияние трехкальциевого алюмината связано с ранними сроками твердения, как об этом говорилось ранее. Теоретически высокопрочный цемент можно получить при содержании этого минерала в пределах 0–8 % [8, с. 30]. Ограничение обусловлено

тем, что если начальным продуктом гидратации являлось вещество состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (10-12)\text{H}_2\text{O}$, то при низких температурах, в условиях пониженной влажности оно теряет от 8 до 10 молекул воды. При концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в водной среде выше 1,08 г/л по CaO данная фаза постепенно будет переходить в $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. В среде с относительно высокой влажностью будет образовываться четырехкальциевый алюминат состава $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, однако при падении влажности до 80 % он опять будет переходить в форму с 13 молекулами воды. Процесс будет сопровождаться усадкой цементного камня.

Если начальным продуктом гидратации является фаза $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, то при температурах выше 25 °С она будет переходить в кубический $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Последний при концентрации CaO в растворе 0,25–0,35 г/л и примерно 20 °С разлагается на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, что также приводит к снижению прочности затвердевшего цементного камня [7, с. 237]. Кроме того, продукты гидратации C_3A обладают пониженной стойкостью к физической и химической коррозии.

Таким образом, минеральный состав сырьевых смесей высокопрочных цементов должен быть таким, чтобы содержание трехкальцевого силиката было как можно выше, а трехкальцевого алюмината — в пределах 8 % (табл. 6). По этим данным видно, что по минеральному составу вяжущие мало отличаются от быстротвердеющих цементов, поэтому их иногда называют особобыстротвердеющими.

Таблица 6

**Прочность на сжатие высокопрочных цементов
различного минералогического состава в 28 сут, МПа**

Содержание минералов, мас. %				Удельная поверхность, м ² /кг	$R_{\text{сж}}$
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF		
60,0	17,0	7,0	13,0	400	70,8
70,0	6,0	7,0	13,0	420	71,5
72,0	4,0	0,0	21,0	444	70,2
47,0	29,0	8,0	13,0	535	70,6
57,0	16,0	4,0	21,0	564	72,9
60,0	22,0	2,0	12,0	500	72,0

Разновидностью высокопрочных вяжущих являются гидротехнические цементы, предназначенные для строительства таких сооруже-

ний, как плотины, дамбы, причалы. Поскольку данные конструкции являются крупногабаритными, то основным требованием к вяжущим является пониженное тепловыделение, проверяемое в возрасте 41 ч и 7 сут. Кроме того, они должны иметь повышенную водостойкость, устойчивость цементного камня к агрессивным средам, небольшие деформации при твердении. Для этих целей подходит клинкер, имеющий минеральный состав, мас. %: $C_3S < 50$; $C_3A < 7$; иногда задают $C_3A + C_4AF < 22$; $R_2O < 0,6$. Помол цемента рекомендуется проводить до остатка на сите № 008 10–15 %.

2.2. Особенности производства и свойства высокопрочных цемента

Поскольку высокопрочные цементы должны содержать в своем составе большое количество алита, то, как говорилось выше, серьезное значение придается более тонкому размолу сырьевой смеси. Легче всего подобные материалы размалывать на заводах мокрого способа производства. Однако не все предприятия работают по такому способу и не на всех есть такие сырьевые материалы. Кроме того, необходимо понимать, что оптимальная дисперсность сырьевой смеси связана как с техническими, так и экономическими аспектами.

Первый заключается в том, что при большой дисперсности увеличивается способность частиц сырьевой смеси к флокуляции, затрудняется гомогенизация, увеличивается пористость гранул. Если в шламе будет увеличиваться количество частиц размером менее 5 мкм, то повысится его влажность. Следовательно, для каждого цементного завода должны существовать свои условия оптимальной тонины помола сырьевой смеси.

Второй аспект связан с уменьшением производительности сырьевых мельниц. Как правило, она на 25 % ниже, чем при производстве цемента общестроительных классов.

Поскольку шихта имеет более высокую дисперсность, чем обычно, ее обжиг можно проводить при температурах примерно на 50 °С ниже. При 1450 °С кристаллизация алита протекает быстро. Это приводит к тому, что при времени обжига, необходимом для общестроительного цемента, кристаллы трехкальциевого силиката будут укрупняться,

а потом разлагаться. Рост кристаллов, достигших определенных значений, замедляется, причем кристаллы с четкими гранями фиксируются в основном в начале зоны обжига. В дальнейшем их кристаллизация нарушается, они становятся менее четкими, а количество может уменьшаться [8, с. 65].

Анализ опытных данных, полученных И. В. Кравченко, М. Т. Власовой и Б. Э. Юдович позволил предположить, что образование трехкальциевого силиката в зоне обжига вращающейся печи проходит в две стадии. На первой, в начале зоны, образуется небольшое количество редко расположенных зародышей алита. Они медленно растут в расплаве, содержащем относительно небольшое количество извести, достигая значительных размеров и сравнительно правильной формы. Далее количество извести в жидкой фазе постепенно увеличивается. Это приводит к увеличению числа зародышей, которые при своем росте образуют постоянно увеличивающуюся массу новых кристаллов C_3S . Содержание старых, крупных кристаллов в общем числе резко уменьшается, хотя они продолжают расти. Форма старых кристаллов начинает так же меняться, поскольку отсутствует свободное пространство для формирования более правильной структуры. Рост крупных кристаллов за счет мелких отсутствует вследствие недостатка времени на перекристаллизацию [8, с. 65].

Очевидно, что обжиг оказывает большое влияние на свойства клинкера. В зависимости от длины зоны обжига и того, насколько далеко от горячего края печи она находится, будут существенно меняться фазовый состав и структура клинкера. Кроме того, на структуру, гранулометрический состав и гидравлическую активность клинкера влияет вид топлива. Для общестроительного цемента традиционным топливом является уголь, который улучшает свойства клинкера за счет присадки золы. При обжиге клинкера высокопрочного цемента, наоборот, лучше использовать беззольное топливо — природный или попутный газ, поскольку в данном случае гранулы становятся более мелкими, структура — более равномерной, улучшается кристаллизация основных минералов — кристаллы алита приближаются к рекомендуемому для высокопрочных цементов оптимуму — 20–40 мкм.

Для помола подбираются такие схемы, которые дают возможность получать необходимую удельную поверхность при оптимальном гранулометрическом составе и обеспечивать максимальную производительность по готовому продукту. Гранулометрический состав должен

быть таким, чтобы в цементе содержались в основном две фракции: 0–5 и 5–30 мкм, что достигается при удельной поверхности вяжущего более 350–400 м²/кг. Содержание последней фракции рекомендуется в пределах 60 %. Однако зависимость прочности цементов от гранулометрического состава и содержания вышеуказанных фракций, особенно последней, является неоднозначной: чем больше в клинкере алита, тем меньше может быть фракции 5–30 мкм [8, с. 130].

Для получения такого состава используют шаровые мельницы, работающие в закрытом цикле с сепараторами. При этом можно устанавливать как один, так и два классификатора. В последнем случае они располагаются друг за другом, первый будет обеспечивать получение вяжущего с прочностью 70, второй — 80 МПа [8, с. 121].

Помол клинкера осуществляется совместно с добавкой природного гипса, как и у общестроительных цементов. Но очевидно, что производительность мельницы будет снижаться, а агрегация материала, налипание его на мелющих телах и бронеплитах — возрастать. Для предотвращения этого во второй камере распыляют воздушно-водяную смесь. Это приводит к увеличению производительности мельницы на 10–18 %, улучшает аспирацию, снижает температуру внутри камеры. Влажность шихты 1,0–1,5 % способствует размолу, поскольку влага, обладая расклинивающим действием, снижает твердость размазываемых материалов и уменьшает налипание из-за уменьшения диэлектрической постоянной среды.

Для предотвращения или уменьшения агрегации, налипания и явлений ложного схватывания также применяют введение в цементные мельницы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Они активно адсорбируются материалом, особенно на участках дислокационных линий и межфазных границ, которые становятся очагами процессов разрушения. Введение данных веществ повышает производительность мельниц на 10–30 % притом, что происходит также увеличение удельной поверхности цемента и содержания в нем мелкой и средней фракции. Выбор ПАВ должен определяться влиянием их не только на процессы размола, но и на свойства растворов и бетонов, их количество ограничено 5–8 %.

Высокопрочные цементы характеризуются более плавным нарастанием прочности во времени, в отличие от общестроительных. Средняя прочность составляет через сутки 50 и 3 сут 80 % от прочности в 28 сут. Они менее чувствительны к росту водоцементного отношения.

При длительном хранении скорость гидратации тонкомолотых цемента снижается. Через месяц хранения в бумажных мешках прочностные показатели вяжущего уменьшаются на 15–22, через 2 мес — на 40–47 %. Более того, по данным И. В. Кравченко, М. Т. Власовой и Б. Э. Юдович, через месяц твердения количество мелких фракций в цементе возрастает, а крупных — уменьшается. Это явление получило название *автоактивации*. Она может стать причиной ложного схватывания вяжущего [8, с. 167]. Наиболее эффективно использовать высокопрочные цементы возможно в течение 25 сут после их изготовления, а предотвратить автоактивацию можно введением при помоле ПАВ, количество и вид которых определяют для каждого предприятия индивидуально.

Теплота гидратации у высокопрочных цемента выше, чем у обычных. На этот показатель сильное влияние оказывают первые 7 сут твердения, содержание SO_3 и K_2O , а в годовом возрасте — наличие Na_2O .

С повышением тонкости помола усадочные напряжения цемента возрастают. Это связано с увеличением числа коагуляционных контактов в объеме гидросиликатов. Однако процесс структурообразования у таких вяжущих протекает интенсивно, прочность кристаллических сростков и модуль Юнга повышаются, что приводит к затуханию усадочных деформаций во времени. Особенно повышает усадку фракция 0–5 мкм. Оптимальный гранулометрический состав вяжущего вещества приводит к тому, что величины усадки высокопрочных и рядовых цемента становятся фактически одинаковыми.

Тенденция к повышению усадочных напряжений в бетонах за счет высокой дисперсности вяжущего ослабляется из-за сокращения расхода высокопрочного цемента на 1 м³ бетонной смеси. В бетонах и растворах на этот показатель в большей степени влияет величина водоцементного отношения.

Сульфатостойкость цементного камня, полученного путем гидратации высокопрочных цемента, снижается только в том случае, если исходное вяжущее имело удельную поверхность около 700 м²/кг. При $S_{\text{уд}} = 400\text{--}500$, она не отличается от сульфатостойкости общестроительных цемента. Это связано с тем, что при оптимальной тонине помола высокопрочные цементы образуют более плотный цементный камень. Введение не более 10 % ПАВ при помоле вяжущего снижает влияние агрессивной среды на прочностные характеристики цементного камня.

Степень гидратации высокопрочных цемента выше, чем обычных, соответственно, структура цементного камня формируется быстрее. Этот факт совместно с повышенным тепловыделением позволяет успешно использовать вяжущие вещества для зимнего бетонирования. На их морозостойкость влияют величины удельной поверхности и водоцементного отношения, минеральный состав и пористость затвердевшего бетона. В целом по данному показателю они не отличаются от общестроительных цемента.

Высокопрочные цементы оптимального минерального состава и дисперсности характеризуются повышенной водонепроницаемостью при выполнении условия:

$$\alpha = \frac{B / Ц}{K_{нт} + 0,01} \leq 1, \quad (3)$$

где $K_{нт}$ — нормальная густота цементного теста в %.

При $\alpha \leq 1$ в бетонах отсутствуют седиментационные поры, образующие открытую систему капилляров при значительной величине водоцементного отношения. Вследствие повышенного предельного напряжения сдвига цементного теста высокопрочные вяжущие менее склонны к седиментации. Допустимая величина α для них выше, чем для общестроительного портландцемента. Соответственно, они не только обладают более высокой водонепроницаемостью, но и расширяют интервал значений водоцементного отношения, при котором бетон на их основе может ее сохранить.

Применяют высокопрочные цементы при производстве бетонов классов В35–В45 и выше для обычных и предварительно напряженных конструкций, используемых в промышленном, энергетическом и транспортном строительстве. Они используются при составлении бетонных смесей легких и мелкозернистых бетонов, армоцементных конструкций, криволинейных монолитных конструкций, фактурных слоев, набрызг-бетонов, используемых в гражданском строительстве. На их основе получают инъекционные растворы, ряд дорожных бетонов и бетонов для аэродромных покрытий. Их применение позволяет повысить прочность бетона до 60–100 МПа, сократить расход вяжущего примерно на 8–30 %, арматуры (при производстве железобетонных изделий) — до 15 %, снизить себестоимость бетонных изделий на 3–15 %.

2.3. Вопросы для самоподготовки

1. В чем отличие высокопрочных цементов от быстротвердеющих?
2. Какие сырьевые материалы лучше всего использовать для производства высокопрочных цементов?
3. Какой минеральный состав должен быть у высокопрочных цементов?
4. Чем отличаются гидротехнические цементы от высокопрочных?
5. В чем заключаются особенности приготовления сырьевой смеси для производства высокопрочных цементов?
6. В чем заключаются особенности обжига клинкера высокопрочных цементов?
7. Каким должен быть гранулометрический состав высокопрочных цементов?
8. Какое явление получило название *автоактивации*?
9. Что может стать причиной ложного схватывания высокопрочных цементов?
10. Почему с повышением тонкости помола усадочные напряжения высокопрочных цементов возрастают?
11. В чем основные отличия свойств высокопрочных цементов от общестроительного портландцемента?
12. При выполнении какого условия высокопрочные цементы оптимального минерального состава и дисперсности характеризуются повышенной водонепроницаемостью?

3. БЕЛЫЙ И ЦВЕТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Сырьевые материалы и основные показатели шихты ○ Размол сырьевых компонентов

○ Обжиг клинкера ○ Отбеливание клинкера ○ Сушка и размол

клинкера ○ Свойства и применение белого портландцемента ○ Цветные цементы

Белый портландцемент — вяжущее декоративного назначения, которое благодаря особому минеральному составу клинкера и специально подобранному вещественному составу обладает высокой степенью белизны. Он является не только самостоятельным вяжущим, но и основой для получения цветных цементов. В этой главе рассмотрены вопросы его производства. Технология производства цветных цементов состоит в совместном помоле белого портландцемента с соответствующими пигментами.

3.1. Сырьевые материалы и основные показатели шихты

Как и в случае с общестроительными цементами, основные компоненты сырьевой смеси этого вяжущего — известняковые и глинистые породы. Однако в них должно содержаться минимальное количество красящих оксидов: железа, марганца, титана, хрома, ряда других. Именно эти примеси придают общестроительным цементам грязно-серый цвет. Оксидов железа в пересчете на FeO должно быть не более 0,5 %. Кроме того, регламентируется содержание оксидов магния — менее 0,4 и марганца — не более 0,15 % [9, с. 4; 10, с. 6].

В карбонатных породах, кроме вышеуказанных требований, не должно быть неравномерно распределенных грубых зерен кварца, сернокислых соединений, щелочей и соединений магния. Таким требованиям соответствуют в основном традиционные породы чистого белого цвета: мел, известняк или мрамор. Наиболее известные их ме-

сторождения находятся в Подмоскowie и на Среднем Поволжье. Кроме природных пород, возможно использование такого отхода, как белый шлам. Он образуется в результате производства алюминия и представляет собой тонкозернистый порошок белого цвета с коэффициентом отражения не менее 75 %.

Глинистым компонентом при производстве белого цемента является каолин, либо шликер, получаемый в результате его обогащения. Первый — осадочная горная порода, образуемая минералом каолинитом — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Химический состав, мас. %: 39,50 Al_2O_3 ; 46,50 SiO_2 ; 14,00 H_2O . Для него характерны крайне незначительные замещения в кристаллической решетке основных катионов посторонними. Иногда наблюдаются замещения алюминия на железо или титан. В качестве примесей в небольших количествах могут присутствовать соединения магния, кальция, натрия, калия, бария. Кристаллизуется в виде шестиугольных чешуек, часто с преобладанием удлинения в одном направлении. Размер по длинной оси в пределах 0,3–4,0 мкм. Чистый минерал белого цвета, в сплошных массах с желтоватым или красноватым оттенком. Твердость — 1–2, плотность — 2580–2610 кг/м³. Полностью обезвоживается при 550–650 °С, при 970–1000 переходит в муллит, а при 1250 — в кристобалит.

Второй представляет смесь мельчайших частичек кварца со слюдой и небольшим количеством $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Суммарное содержание оксидов железа в каолинах не должно превышать 1 %. Поскольку данный компонент сырьевой смеси является наиболее дефицитным, то каолин можно заменить полукислыми огнеупорными глинами или туфогенными породами. Из первых лучше всего подходят глины месторождений Часов-Ярского и Латенского. Глины последнего возможно применять без корректировки сырьевой смеси по силикатному модулю. Для повышения n сырьевой смеси используют кварцевые пески с малым содержанием железа либо отходы обогащения каолина (табл. 7).

На белизну клинкера влияют не только железосодержащие и другие окрашенные соединения, но и силикаты кальция, несмотря на то, что они бесцветные. При увеличении количества трехкальциевого силиката белизна клинкера повышается. Это объясняется различной способностью алита и белита растворять в себе оксид железа [10, с. 11]. В первом он растворяется хуже, что приводит к различным величинам диффузного отражения.

Таблица 7

**Химический состав полукислых глин и кремнеземистого компонента,
мас. % [10, с. 9]**

Месторождение	$\Delta m_{\text{прк}}$	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃
Глины								
Латненское, ЛТ-1 ПК	8,02	71,15	24,82	0,72	1,80	—	1,44	—
Часов-Ярское, Ч-1 ПК	7,76	61,63	25,94	2,00	0,59	0,79	—	0,18
Пески								
Авдеевское	—	95,65	1,42	0,16	1,18	0,20	—	—
Люберецкое	0,14	98,15	0,19	0,15	0,39	0,21	—	—

Учитывая вышеизложенный факт, можно сделать вывод, что на белизну клинкера будет влиять также общее количество силикатов кальция, иными словами, силикатный модуль. Его повышение до 3,5 усиливает белизну клинкера при любых значениях коэффициента насыщения (рис. 3).

Возрастание силикатного модуля более 3,5 приводит к уменьшению белизны. Объясняется это снижением алюминатов кальция при увеличении коэффициента насыщения, что при увеличении силикатного модуля приводит к повышению содержания белита. Последний способен хорошо распределять окрашенные соединения по всей массе клинкера. Таким образом, оптимальное значение n для белого портландцементного клинкера — 3,5.

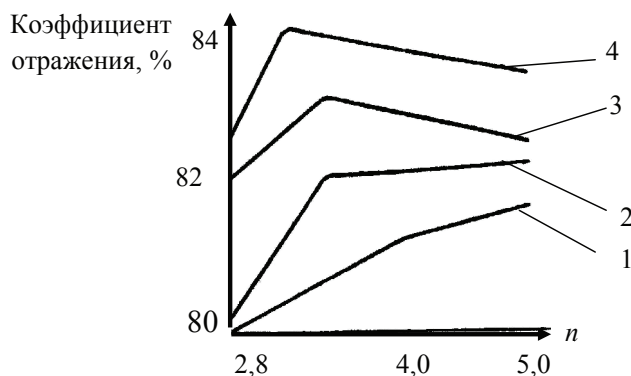


Рис. 3. Зависимость белизны от n
при КН 0,79 (1); 0,82 (2); 0,85 (3); 0,88 (4) [10, с. 12]

Исследования влияния алюминатов и алюмоферритов кальция на степень белизны привели к следующим результатам: данный показатель у клинкеров с различным содержанием вышеперечисленных минералов фактически одинаков. Объясняется это тем, что начиная с 5 % содержания алюминатов кальция в клинкере образуется твердый раствор состава $8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Дальнейшее увеличение содержания этого минерала не ведет к существенному перераспределению окрашенных клинкерных минералов [10, с. 12].

На основании вышеперечисленных данных стало возможным установить оптимальные значения модульной характеристики белого портландцемента: $\text{КН} = 0,85\text{--}0,88$; $n = 3,5\text{--}3,7$. Сырьевая смесь с такими значениями приводит к получению вяжущего, обладающего белизной около 82 %.

Подобные модульные характеристики приводят к низкому содержанию оксидов железа в сырьевой смеси. Это увеличивает белизну клинкера, но затрудняет его спекание. Даже при температуре обжига 1600°C количество свободной извести в клинкерах белых портландцементов достигает 2–3 %, поэтому для более полного усвоения $\text{CaO}_{\text{св}}$ и облегчения процесса обжига в сырьевую смесь вводят добавки-минерализаторы. К последним предъявляют специфические требования: они не должны содержать красящие оксиды; необходимо также учитывать их влияние на кристаллизацию клинкерных минералов, т. к. этим будет определяться диффузное отражение светового потока.

Наиболее эффективными минерализаторами являются добавки с наибольшей разностью электроотрицательности анионов и катионов. Лучше всего этому условию и требованиям, приведенным выше, отвечает кремнефтористый натрий. Кроме того, он обуславливает образование мелкокристаллической структуры клинкера, что также способствует повышению его белизны. Введение 0,3–1 % кремнефтористого натрия способно снизить содержание свободной извести в два раза, повысить белизну клинкера примерно на 4 %, увеличить производительность печи на 10 и снизить расход топлива на 3 % [10, с. 15].

В виде минерализаторов также можно использовать добавки, содержащие оксиды: TiO_2 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , CoO , NiO . Однако все эти соединения, отдельно добавляемые в сырьевую смесь, понижают белизну получающегося клинкера, причем чем выше прочность связи переходного элемента в катион-кислородной координации, тем темнее цемент. Однако если в сырьевой смеси уже присутствуют некото-

рые из данных оксидов, то при введении нового и их взаимном влиянии на координацию белизна повышается. Так работает, например, добавка 0,5 % оксида титана к сырьевой смеси, содержащей 0,2 Fe_2O_3 + 0,05 % Mn_2O_3 . Последние два оксида часто встречаются в подобном количестве в известняках, пригодных для производства именно белого портландцемента. В результате совместного взаимодействия этих трех оксидов белизна клинкера увеличивается на 4 %. Объясняется это тем, что оксиды переходных элементов в результате обжига стремятся занять более устойчивую позицию в тетраэдрической координации. При взаимном влиянии ион, обладающий большей прочностью связи, упрочняется в такой координации, что вызывает перераспределение координационных связей других ионов в сторону увеличения их координационного числа. В частности, Ti^{4+} , обладая большей прочностью связи в катион-кислородной координации, способствует частичному переходу Fe^{3+} и Mn^{3+} из тетраэдрической в октаэдрическую координацию, элементы которой в меньшей степени поляризуют ионы кислорода, повышая диффузное отражение светового потока и белизну цемента на 3–4 % [10, с. 16–17].

3.2. Размол сырьевых компонентов

Подготовка сырьевой смеси белого портландцемента к обжигу мало чем отличается от такого же передела при производстве общестроительного цемента. Размол сырьевых компонентов может проходить как по мокрому, так и по сухому способу. Твердые карбонатные породы подвергаются либо двухступенчатому дроблению первоначально в щековой, потом молотковой дробилке, либо в одну стадию в карьере в самоходной роторной дробилке. Дробление идет до размера кусков 20–30 мм.

Содержание оксидов железа как основного красящего вещества в дробленой карбонатной породе достаточно сильно различается по фракциям (табл. 8). Это означает, что необходимо применять обогащение карбонатного компонента, удаляя из технологической цепочки мелкие фракции и рыхлые породы, содержащие примеси железа. К сожалению, подобная технологическая операция применяется только на зарубежных заводах.

Таблица 8

Распределение оксидов железа во фракциях дробленого известняка

Номер сита	Частный остаток, мас. %	Содержание оксидов железа, мас. %
30	10,07	0,10
20	12,18	0,12
10	24,57	0,13
7	10,24	0,20
5	6,33	0,34
3	7,58	0,40
1	8,84	0,65

Плотные глины также подвергаются двухступенчатому дроблению: валковой мельнице и глиноболтушкам. Каолины размалывают в одну стадию либо на мельницах самоизмельчения, либо в глиноболтушках.

Дробленные известняк, глина подаются в шаровую мельницу для дальнейшего измельчения. В бункер дробленого известняка подается также песок.

Если сырьевую смесь размалывать в обычных шаровых мельницах, имеющих металлическую футеровку и мелющие тела, то будет происходить присадка железа, в среднем 0,15–0,20 %, чего необходимо избегать. Соответственно, для подготовки шихты к обжигу необходимы шаровые мельницы, имеющие керамическую, базальтовую или уралитовую футеровку, или из кремнистого песчаника, и мелющие тела из того же материала. Такие мельницы обычно показывают меньшую производительность, поэтому рекомендуется вводить интенсификатор размола.

Наиболее дешевым и эффективным интенсификатором размола является природная сода. При введении ее в количестве 0,3 % от веса сухого сырья производительность мельницы с керамической футеровкой становится такой же, как и у обычной. Кроме того, сода способствует увеличению текучести шлама, если производство идет по мокрому способу. Последнее позволяет снизить его влажность.

При мокром способе производства шлам после мельницы поступает в шламбассейн, где производится его гомогенизация и корректирование. Поскольку к шламу белого портландцемента предъявляются повышенные требования по КН и n , то его корректировка идет не по титру, а по модульной характеристике. Для этого необходим его химический анализ на содержание оксидов кальция, кремния, алюминия и железа.

3.3. Обжиг клинкера

Клинкер белого портландцемента обжигают в обычных вращающихся печах при температурах 1500–1550 °С, используя беззольное топливо. Однако после этого передела получаемый продукт имеет зеленоватую окраску, поэтому после обжига вводится еще один технологический передел — отбеливание.

Если отбеливание производится быстрым охлаждением в воде, то на горячем конце печи отсутствуют холодильники, а вместо них в центре зоны обжига устраиваются специальные люки диаметром 200 мм и количеством 6 шт. Они позволяют разгружать клинкер непосредственно в водяной отбеливатель.

Еще одним отличием печей для производства белого цемента от обычных является футеровка зоны обжига. Она должна быть выполнена тальковым или магнезитовым огнеупором. Использование хромомagneзитовых кирпичей недопустимо, так как они будут обеспечивать присадку окрашивающих оксидов к клинкеру.

При мокром способе производства на холодном конце печи существует цепная завеса, выполненная из металлических цепей. Однако в результате службы они изнашиваются, постепенно выгорают, что приводит к увеличению количества железа в сырьевой смеси приблизительно на 0,1 %. Также возможен обрыв звеньев, или частичная их плавка, что тоже приводит к увеличению присадки железа. Соответственно, при мокром способе производства цепная завеса должна выполняться из неметаллических трудностираемых материалов.

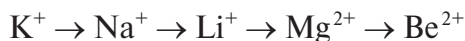
Физико-химические процессы клинкерообразования при обжиге сырьевой смеси белого портландцемента в основном не отличаются от тех, что протекают при синтезе общестроительного цемента. Определенные отличия связаны с характером вводимых в шихту добавок и влиянием газовой среды печи.

Добавки вводят в сырьевую смесь для облегчения обжига. Они подразделяются на минерализаторы и легирующие. Первые позволяют полностью завершить процессы клинкерообразования. Механизм их влияния аналогичен действию минерализаторов при обжиге обычного портландцемента, но имеет некоторые специфические особенности. Как известно, они интенсифицируют, как твердофазовые реакции, так и процессы, протекающие с участием расплава. Научный

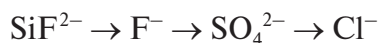
коллектив под руководством Н. А. Торопова установил, что при протекании реакции в твердой фазе минерализатор вызывает глубокое нарушение кристаллической решетки взаимодействующих компонентов [11, с. 186]. Это объясняется полиморфными превращениями кристаллических модификаций оксида кремния и образованием ряда промежуточных соединений между добавкой и компонентами сырьевой смеси. Результатом является снижение температуры появления, вязкости и увеличение количества жидкой фазы, что ускоряет протекание процесса клинкерообразования.

Минерализаторы действуют каталитически, ускоряя разрушение комплексных кремнийкислородных и алюминиевокислородных ионов вида $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Ввод добавок влияет не только на кинетику физико-химических процессов, но и на фазовый состав клинкера и его структуру, от которой зависит один из основных показателей белого портландцемента — белизна.

Выше говорилось, что эффективность минерализатора зависит от разности электроотрицательности аниона и катиона: чем она выше, тем лучше. При одном и том же анионе увеличение электроотрицательности в ряду



приводит к увеличению размеров силикатов кальция. В большей степени, чем у катионов, проявляется влияние анионов при одном и том же катионе. Однако характер этого влияния иной — с уменьшением электроотрицательности в ряду



увеличивается размер кристаллов алита и белита [10, с. 23].

В зависимости от электроотрицательности катионов и анионов меняется координация ионов Fe^{3+} . Анионы с большей электроотрицательностью способствуют переходу его в клинкере белого портландцемента из тетраэдрической в октаэдрическую форму, обладающей меньшей окрашивающей способностью.

Большое значение при обжиге имеет введение в сырьевую смесь легирующих добавок, способных улучшить свойства вяжущего. Оксиды марганца, титана, кобальта влияют не только на белизну, но и на процессы клинкерообразования.

Одной из наиболее часто применяемых легирующих добавок является оксид титана, способствующий интенсификации обжига. Как ука-

зывалось выше, его совместное действие с оксидами марганца и железа придает TiO_2 свойства добавки минерализатора. Ввод в чистом виде, без других оксидов, меняет характер кристаллизации клинкерных минералов, увеличивает их размеры. Благодаря подобному изменению структуры меняются физико-механические свойства цемента: на 20–30 % повышается его прочность на сжатие.

Во вращающейся печи обжиг клинкера происходит в атмосфере, насыщенной кислородом, то есть в окислительной среде. Но кроме нее есть еще нейтральная и восстановительная среды. Белизна клинкера после обжига в таких условиях на 3,1 и 5,3 % соответственно выше, чем при обычном обжиге. Кроме этого, вместо зеленоватой, клинкер имеет светло-голубую окраску. Это свидетельствует о существенных превращениях железосодержащей фазы.

Повышение белизны клинкера при обжиге в неокислительных средах связано, в первую очередь, с изменением фазового состава и структуры окрашенных соединений — твердых растворов алюмоферритов кальция. В восстановительной среде газовая фаза препятствует растворению алюминатов в алюмоферритах кальция и способствует образованию богатого железом алюмоферрита кальция состава C_6AF_2 либо близкого к нему. Таким образом, в подобном клинкере появляется больше бесцветных алюминатов кальция. Кроме того, восстановительное действие газовой среды приводит к образованию в продуктах обжига двухвалентного железа, обладающего меньшей красящей способностью [10, с. 27].

Обжиг клинкера белого портландцемента в восстановительной среде на производстве возможен только после определения ее оптимального состава, способствующего повышению белизны без существенного увеличения расхода топлива. Если учесть, что синтез клинкера в окислительной среде имеет коэффициент белизны порядка 82, то нейтральная среда способствует его повышению примерно на 2, а наибольший результат в 5 % возможен в слабовосстановительных условиях. Этого можно добиться, доведя содержание водорода в газовой среде примерно до 2, либо совместно $\text{CO} + \text{H}$ до 2–3 %. Кроме того, обжиг в слабовосстановительной среде обеспечивает высокую температуру горения топлива при значениях коэффициента избытка воздуха около 0,9–1,0.

Образующийся в результате подобного обжига оксид двухвалентного железа обладает минерализующим действием. FeO более легкоплавкий, чем Fe_2O_3 , соответственно, он образует с оксидом кремния низ-

коплавкую эвтектику, в результате снижается температура появления расплава с 1220 до 1160 °С. Обжиг в нейтральной или слабовостановительной среде с последующим резким охлаждением в воде препятствует растворению оксида в силикатах кальция, фиксируя его в стеклофазе. Это увеличивает прочность вяжущего приблизительно на 5–10 %.

Изменить газовую среду в печи возможно введением водорода или его смеси с углеродом, но процессы с участием газовой фазы будут протекать в поверхностном слое клинкера, не распространяясь внутрь. Поэтому более благоприятные условия создаются введением в сырьевую смесь 0,5 % углеродсодержащих добавок — отходов нефтяной и коксохимической промышленности. Белизна клинкера с такими добавками возрастает на 4–7 %, кроме того, они снижают расход топлива примерно на 8 %.

Еще одним способом повышения белизны клинкера является введение непосредственно в печь растворов хлористых солей. Они взаимодействуют с оксидом железа, переводя его в летучий хлорид, который уносится из печи с дымовыми газами. При этом белизна клинкера увеличивается на 7–8 %, а печь покидает до 38 % имеющегося железа. Очевидно, что такая операция будет менять фазовый состав клинкера. Дополнительное количество водяных паров, образующиеся в результате ввода раствора, создает условия для частичного растворения их в клинкерном расплаве, что препятствует растворению алюминатов кальция в алюмоферритах. Их количество становится больше, соответственно, повышается белизна вяжущего [10, с. 36].

3.4. Отбеливание клинкера

Поскольку клинкер, выходящий из печи, имеет зеленоватую окраску, то для ее уничтожения при производстве белого портландцемента применяется новая операция — отбеливание. Существует несколько методов придания клинкеру белого цвета. В одних случаях — фиксация путем охлаждения состава и структуры наиболее белого материала, образующегося в процессе обжига, в других — обработка клинкера при его охлаждении различными веществами. Наибольшее распространение получило отбеливание резким охлаждением в воде. Данный метод достаточно прост и дает хорошие результаты. Кроме него возможно применение газового, или двухступенчатого, отбеливания.

Медленное охлаждение клинкера приводит к тому, что оксид железа входит в алюмоферриты кальция состава C_6A_2F , являющиеся продуктами растворения алюминатов в алюмоферритах. Быстрое охлаждение концентрирует оксид железа в меньшем количестве алюмоферритов кальция типа C_6AF_2 или C_4AF . Это приводит к повышенному содержанию в клинкере значительного количества белых кристаллов алюминатов кальция, что увеличивает диффузное отражение. Часть Fe_2O_3 , не вошедшая в C_6AF_2 , переходит в форму Fe_3O_4 , которая характеризуется малой красящей способностью по сравнению с трехвалентным железом. Ее образование также устраняет окраску и повышает белизну клинкера [7, с. 356].

Повышение белизны клинкера при быстром охлаждении связано и с рядом других факторов. Такой режим охлаждения приводит к фиксации минералов портландцементного клинкера в виде большого числа мелких кристаллов, увеличивающих диффузное отражение, кроме того, кристаллы белита в этом случае остаются бесцветными. Вода при охлаждении играет роль физической среды, хорошо воспринимающей тепло от клинкера, и не вступает с ним во взаимодействие. Эффективность отбеливания зависит также от начальной температуры клинкера, подающегося в ванну с водой (табл. 9).

Очевидно, что действие охлаждающей среды распространяется в клинкерной грануле не сразу во всем ее объеме, а медленно от периферии к центру. Соответственно, размер гранул должен влиять на эффективность отбеливания. Но на практике зерна различных размеров имеют небольшое расхождение по коэффициенту белизны. Это связано с тем, что спеки клинкера небольших размеров имеют более плотную структуру, и это затрудняет доступ воды к центральной части, снижая эффект отбеливания. Наиболее благоприятными для данной операции являются гранулы размером 5–15 мм.

Таблица 9

Влияние начальной температуры охлаждения клинкера на его белизну

Способ охлаждения	Температура клинкера, °С	Коэффициент отражения, %
Быстрый в воде	1450	83
	1350	81
	1280	77
	1200	73
Медленный в печи	—	63

Отбеливание клинкера в производственных условиях впервые было осуществлено в 1937 г. на Таузском цементном заводе. Клинкер охлаждали при выходе его из печи с температурой 1250–1300 °С. Позднее там же были проведены эксперименты по отбеливанию клинкера, имеющего температуру 1450–1500 °С, в результате белизна клинкера повысилась на 13 %. С середины XX в. отбеливание резким охлаждением в воде в нашей стране становится основным на заводах, выпускающих белый портландцемент.

Сущность метода заключается в том, что, как говорилось выше, в центре зоны обжига, на расстоянии приблизительно в 2,6 м от горячего конца печи устраиваются специальные люки диаметром 200 мм, оборудованные клапанами, открывающимися при разгрузке клинкера (рис. 4).

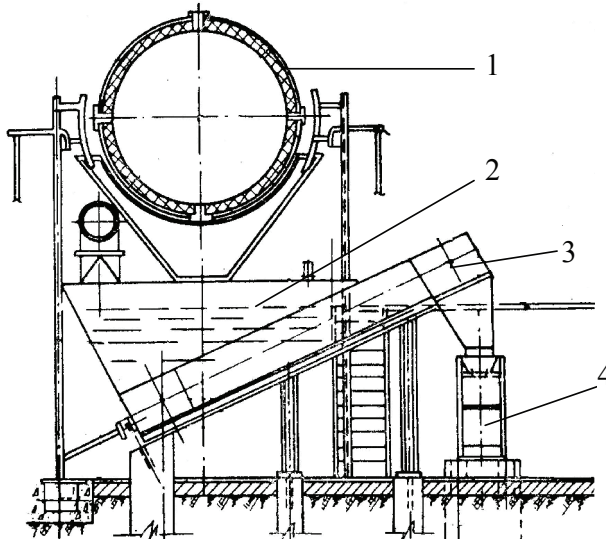


Рис. 4. Установка для отбеливания клинкера:
вращающаяся печь (1); водяной отбеливатель (2);
скребковый транспортер (3); пластинчатый транспортер (4) [10, с. 38]

Раскаленный материал попадает в ванну с наклонным дном, наполненную холодной водой, непрерывно подаваемой по трубопроводу. Отбеленный таким образом клинкер выгружается скребковым транспортером на пластинчатый питатель. Подобная схема несовершенна, поскольку не вся масса клинкера успевает быстро охладиться. Ее промышленное применение выявило недостаточно надежную ра-

боту скребкового транспортера и нестабильный режим подачи воды, от чего меняется белизна клинкера. Кроме того, при обжиге в слабо-восстановительной атмосфере в печи в дальнейшем происходит контакт раскаленного клинкера с кислородом воздуха, что значительно снижает эффект технологической операции. В связи с этим дальнейшим развитием данного метода стала замена обычного водного отбеливателя на другую среду.

Наиболее близким к вышеописанному методу является отбеливание клинкера в 2 % водном растворе уксусной кислоты. Горячий клинкер, охлаждаясь в водном растворе CH_3COOH , обеспечивает за счет своей высокой начальной температуры в 1420°C образование CO и H_2 , что приводит к восстановлению содержащегося в клинкере Fe^{3+} до Fe^{2+} . Кроме того, в растворе происходит растворение до 25 % Fe_2O_3 , что обуславливает повышение коэффициента отражения. Однако при чрезвычайно быстром падении температуры клинкера получается слабый эффект восстановления ионов железа, так как двухступенчатая реакция образования CO и H_2 в этом случае становится практически невозможной.

Определенный интерес вызывает отбеливание не в простой, а омагниченной воде. Данный метод основан на том, что магнитная обработка нарушает структуру жидкости, соответственно, меняются ее свойства: вязкость, плотность, электропроводность, поверхностное натяжение, ряд других. В строительстве при применении подобной воды для производства растворов и бетонов их прочностные свойства увеличивались.

При постоянном солевом составе воды переменными становятся две величины: напряженность магнитного поля и скорость прохождения через него воды. При оптимальных значениях данных показателей белизна клинкера увеличивается на 5 %. Омагничивание происходит с помощью кольцевых электромагнитов постоянного тока, установленных на участке трубопровода [10, с. 42–43].

Как указывалось выше, отбеливать цемент можно и в газовой среде. Этот способ заключается в разложении углеводородов, входящих в состав газа под действием водяного пара и высокой температуры:



В результате протекания данной реакции — конверсии — получают продукты, обладающие сильным восстановительным действием. Однако в отличие от использования водного раствора уксусной кислоты в данном случае температура клинкера должна быть мень-

ше — 800–1000 °С. Учитывая этот факт и активность получаемых газов, можно предположить, что такой технологический передел должен идти быстрее, чем при использовании жидкой среды. При этом основная задача — изолировать клинкер от соприкосновения с окислительной окружающей атмосферой и сохранить эффект отбеливания, достигнутого в конвертированном газе. Выполнить это возможно, введя вторую ступень отбеливания — в водной среде, в результате чего фиксируются фазовый состав и структура, полученные во время воздействия продуктов конверсии.

Таким образом, сущность метода заключается в кратковременном охлаждении клинкера в конвертированном природном газе и затем — в воде. Белизна клинкера при разных способах охлаждения отражена в табл. форме:

Среда	Коэффициент отражения, %
Окислительная (воздух)	75,0
Нейтральная (азот)	80,0
Восстановительная (водород)	84,0
Вода	85,5
Двухступенчатое (конвертированный газ + вода)	90,3

При применении метода уже через 5 с белизна клинкера повышается на 4,2 %. Увеличение времени выдержки дает возрастание коэффициента отражения, причем его максимальное значение достигается при отбеливании в течение минуты. Выдержка более 2 мин приводит к снижению этого показателя, поскольку снижается скорость охлаждения и в водной среде стабилизируется крупнокристаллическая структура клинкера, уменьшающая диффузионное отражение света (рис. 5) [10, с. 48].

Охлаждение горячего клинкера в водной среде приводит к тому, что в агрегате, отвечающем за данную технологическую операцию, — отбеливателе, образуется парогазовая смесь, состав которой будет влиять на значение коэффициента отражения. При соотношении газ/пар ниже оптимальной величины 0,03 концентрация отбеливающих газов недостаточна для прохождения восстановительных реакций в полном объеме. Повышение содержания газа будет приводить к увеличению данной концентрации и повышать эффективность технологического передела, но заодно станет увеличиваться содержание сажи, так как пара, содержащегося в смеси не хватит для процесса газификации.

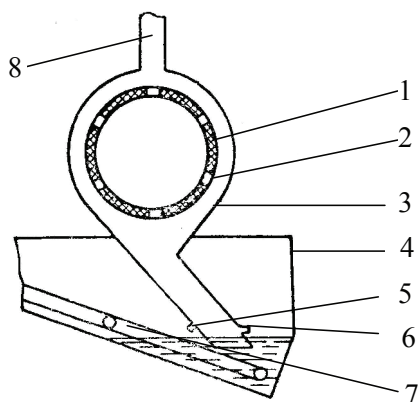


Рис. 5. Установка отбеливания клинкера белого портландцемента двухступенчатым способом:

вращающаяся печь (1); разгрузочные лючки (2); кожух с течкой (3); ванна с водой (4); патрубок подачи газа (5); паропровод (6); скребковый транспортер (7); вытяжная труба (8) [10, с. 50]

Большое значение в парогазовой смеси имеют скорости протекания реакций пиролиза метана и газификации углерода паром. Как правило, скорость первой выше, соответственно, снижение количества пара будет негативно сказываться на результате конверсии. При его полном отсутствии весь углерод в виде сажи останется на клинкерных зернах, придав ему черный цвет, поэтому в отбеливатель подают дополнительное количество пара.

Продукты конверсии природного газа и водяного пара либо засасываются в печь с вторичным воздухом, либо через вытяжную трубу выбрасываются в атмосферу. Соотношение газ/пар, подаваемых на отбеливание, по объему $V_{\text{г}}: V_{\text{п}} = 3: 100$. Коэффициент отражения при использовании этого способа увеличивается на 5–6 %, чем при отбеливании обычным способом в воде. Другие свойства клинкера не изменяются.

3.5. Сушка и размол клинкера

Поскольку основной способ отбеливания клинкера белого цемента — резкое охлаждение в воде, то, очевидно, после этого технологического передела должна идти его сушка. Данная операция осущест-

вляется в обычных сушильных барабанах, работающих по прямотоку. Однако температура сушильного агента оказывает влияние на белизну — при 300 °С она существенно снижается, а при 500–700 падает на 4–5 %. Связано это с изменением структуры железосодержащих компонентов. При повышенных температурах оксиды железа в них переходят из октаэдрической в тетрагональную форму. Кроме того, часть полученного ранее Fe^{2+} снова окисляется до трехвалентного состояния. Соответственно, оптимальной температурой считается 260 °С, при которой не наблюдается изменение коэффициента отражения. Добиваются такой невысокой температуры сушки увеличением количества сушильного агента за счет подачи вторичного воздуха. Влажность клинкера после отбеливания — 6,0–9,0, сушки — 0,6–0,8 %. Температура клинкера, поступающего в барабан, около 100 °С.

Из сушильного отделения клинкер направляется на крытый склад. При этом для повышения белизны считается целесообразным ввести его сортировку по фракциям, поскольку они отличаются по значению коэффициента отражения. Зависимость белизны клинкера от размера зерен:

Размер зерен, мм	Коэффициента отражения, %
30	79,3
20	83,7
15	82,6
10	82,6
7	81,8
5	81,6
2	78,0
<2	75,5

Разница значений связана с тем, что мелкие зерна спекаются лучше, соответственно, более плотные хуже поддаются отбеливанию: в крупных вода попросту не доходит до их центральной части. Таким образом, рекомендуется для получения высокосортного белого портландцемента использовать фракцию 5–20, оптимальный вариант — 10–15, а другие либо для получения вяжущего низших сортов, либо для производства цветных цементов [10, с. 56].

Согласно ГОСТ 965–89 «Портландцементы белые» при размол клинкера к нему добавляют гипсовый камень в соответствии с ГОСТ 4013–82, однако для повышения белизны вяжущего лучше использо-

вать гипс 1 сорта. Содержание ангидрида серной кислоты в белых цементах должно быть не более 3,5 % по массе. В белом портландцементе не допускается содержание активных минеральных добавок и добавок-наполнителей, а в белом портландцементе с добавками допускается их суммарное содержание до 20 % массы цемента, в том числе активных минеральных добавок осадочного происхождения — не более 10 % и добавок-наполнителей — тоже 10 %. Введение в белые портландцементы специальных добавок допускается не более 2 % массы цемента, а технологических добавок, не ухудшающих их строительно-технические свойства, — не более 1 %, в том числе органических — не более 0,15 % массы цемента. По согласованию с потребителем возможно введение в белые портландцементы пластифицирующих или гидрофобизирующих добавок не более 0,5 % массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки [9, с. 3]. В качестве последней рекомендуется вводить церезит — гидрофобное вещество, предотвращающее капиллярный подсос жидкости в затвердевшем цементном камне, что препятствует образованию выцветов.

Цементные шаровые мельницы, как и сырьевые, должны загружаться керамическими мелющими телами, что, безусловно, снижает их производительность. Кроме того, такая загрузка не позволяет вести длительный размол из-за скопления крупки, соответственно, необходимо вводить добавки — интенсификаторы размола, к которым предъявляются требования не только по увеличению производительности мельницы, но и по их действию на белизну цемента — значение коэффициента отражения не должно уменьшаться.

Наиболее эффективными веществами для интенсификации размола являются ПАВ, в случае с белым портландцементом — анионоактивные вещества. Из последних наибольший эффект дают соапстоки — многокомпонентные системы, содержащие, кроме щелочных солей предельных и непредельных кислот, неомыленный жир и жирные кислоты. По действию на процесс размола среди данных веществ существует следующая закономерность: по мере уменьшения длины цепи предельных жирных кислот эффективность их действия увеличивается. Такая же закономерность установлена и при действии натриевых и калиевых солей этих кислот, но их интенсифицирующее воздействие более сильное. Исходя из вышесказанного, наиболее эффективной добавкой является подсолнечный соапсток. При его использовании производительность мельницы увеличивается на 34, коэффициент отраже-

ния повышается на 6, а удельный расход электроэнергии снижается на 25 %. Кроме того, он является гидрофобной добавкой, а его стоимость меньше, чем у интенсификаторов, используемых для производства общестроительных цементов.

3.6. Свойства и применение белого портландцемента

Основной качественный показатель белого портландцемента — белизна, степень которой определяется по коэффициенту отражения. Эталонном для определения его коэффициента может быть сернистый барий, коэффициент отражения которого должен быть не менее 96,3, а при проведении испытаний его принимают за 100 %, или молочно-матовое стекло МС-14, коэффициент отражения которого должен быть не менее 95 %.

Белизну вяжущего определяют с помощью фотометров, оснащенных фотоэлектрической регистрацией показателей, обеспечивающих допускаемый предел относительной погрешности определения не более 1,5 %.

Согласно ГОСТ 965–89 по коэффициенту отражения цементу присваивается сорт 1, 2 или 3, при значении показателя не менее 80, 75 и 70 соответственно. При производстве белого портландцемента с минеральными добавками показатель вяжущего должен быть не менее 80 при использовании наполнителей; 75 — при применении активных минеральных добавок. Кроме того, цементы проверяют на равномерность окраски.

По пределу прочности белые портландцементы имеют две марки: 400 и 500. Первая присваивается, если стандартные образцы балочки 40×40×160 мм показали предел прочности на сжатие не менее 39,2, вторая — 49,0 МПа. При этом коэффициент вариации предела прочности белых портландцементов каждого вида и марки при сжатии в возрасте 28 сут, рассчитанный по результатам испытаний за квартал, не должен быть более 7 % [9, с. 3–4].

Содержание в белом портландцементном клинкере оксида магния не должно быть более 4, FeO — не более 0,5, нерастворимого остатка — не более 1,5 % по массе. Начало схватывания должно наступать не ранее 45 мин, а конец — не позднее 10 ч от начала затворения. Тонкость

помола должна быть такой, чтобы остаток на сите с размером ячейки 0,08 мм был не более 12 % массы просеиваемой пробы или чтобы удельная поверхность была не менее 250 м²/кг. Белые портландцементы должны показывать равномерность изменения объема при испытании образцов кипячением в воде.

Белый цемент характеризуется повышенной усадкой при твердении и пониженной коррозионной стойкостью и морозостойкостью. Усадочные деформации возрастают с увеличением содержания белила и трехкальциевого алюмината, активных минеральных добавок.

Применяются белые портландцементы для наружной и внутренней отделки зданий и сооружений, производства сухих строительных смесей, отфактуривания строительных деталей. На их основе производят цветные цементы. Вяжущее находит применение в создании скульптур и барельефов и других архитектурных деталей (рис. 6).



Рис. 6. Барельефы, выполненные с применением белого цемента

Белый цемент является связующим при производстве цементных красок. Последние служат как для декоративных целей, так и для придания поверхности водонепроницаемости. Краски устойчивы к дей-

ствию агрессивных растворов и паров. Для повышения их белизны и кроющей способности в них могут добавлять оксид или сульфит цинка. Продолжительность службы таких красок — до пяти лет.

3.7. Цветные цементы

Получать цветные цементы можно двумя способами: совместным размолотом белого портландцемента с соответствующими красящими веществами — пигментами; введением в сырьевую смесь специальных добавок, обуславливающих окраску минералов портландцементного клинкера и придающих цвет получаемому цементу. Но второй способ производства не нашел большого применения из-за сложности расчета сырьевых смесей и дороговизны добавок. Кроме того, одна и та же добавка может окрашивать алит и белит в различные цвета, как, например, добавление 1 % оксида трехвалентного хрома окрашивает C_3S — в изумрудно-зеленый, а C_2S — в яркий желто-зеленый цвет [12, с. 36]. Это говорит о том, что для получения разных цветовых оттенков нужно менять минеральный состав клинкера, увеличивая количество необходимого минерала, а значит, режимы работы всего технологического оборудования, что невыгодно и обуславливает большое количество брака. Цветовая палитра цементов, получаемая таким путем, тоже небогата и включает в себя зеленые, зелено-голубые, песочно-желтые и черные цветовые гаммы [12, с. 111]. В этом учебном пособии рассмотрены только цементы, получаемые по первому способу.

Производство цветных цементов добавкой красителя к белому портландцементу оправдывает себя только при использовании природных и искусственных соединений, в основном железосодержащих, способных окрашивать вяжущее в желтые, коричневые и красные тона. Однако при введении наиболее доступных и дешевых природных пигментов высокий расход на единицу веса цемента, обусловленный малой интенсивностью их цвета, вызывает значительное увеличение стоимости смешанных цементов и снижает механическую прочность.

Очевидно, что для получения цветных цементов необходимы пигменты, к которым предъявляются следующие требования:

- большая красящая способность при небольшом содержании красителя;

- стойкость к солнечной радиации, щелочам и атмосферному влиянию;
- отсутствие вредоносного воздействия на процессы твердения;
- удовлетворительные показатели по срокам схватывания и равномерности изменения объема;
- окрашивание продуктов гидратации;
- безопасность по отношению к людям и животным.

Пигменты бывают как природные, так и искусственные, минеральные и органические (табл. 10). Содержание в цветных цементах минеральных пигментов не должно превышать 15, а органических — 0,5 % [6, с. 251]. Эффективность применения тех или иных пигментов зависит не только от вводимого количества, но и их вида. Так, фталоцианиновый пигмент позволяет получать при разном содержании цвета от зеленого до голубовато-зеленого при практическом сохранении интенсивности цвета и небольшом уменьшении светлоты. Зеленая органическая добавка значительно усиливает цвет цемента, делая его темно-зеленым, а оксид трехвалентного хрома не дает заметного эффекта даже при введении его в значительном количестве. Также неэффективно ведет себя охра, введение которой не дает дальнейшего изменения цвета, даже при ее добавке в 5 %. При этом считается, что наиболее рационально использовать в качестве пигментов красковые руды: бурый железняк, сурик-руды и марганцевые руды. Большой эффект достигается введением красного железистоокисного пигмента — редоксайда, введение которого в количестве 0,5–8,0 % позволяет получить цветовую гамму от розового до красного и терракотового. Применение редоксайда-сырца — пористого гранулянта размером 10–15 мм — упрощает операции транспортирования, дозировки, снижает себестоимость готового продукта [12, с. 10].

Таблица 10

Виды пигментов для производства цветных цементов [12, с. 112–113]

Цвет	Вид	Наименование	Основная характеристика
Красный	Минеральный	Сурик железный	Устойчив к свету и щелочам, большая укрывистость и интенсивность цвета
	Минеральный	Красный железистоокисный	Устойчив к свету, воде и щелочам, большая красящая и кроющая способность

Окончание табл. 10

Цвет	Вид	Наименование	Основная характеристика
Желтый	Минеральный	Охра	Устойчив к свету и щелочам, удовлетворительная кроющая способность
	Минеральный	Желтый железистоокисный	Устойчив к свету, воде и щелочам, большая красящая и кроющая способность, термостоек до 170 °С
	Органический	Желтый светопрозрачный	Устойчив к свету, воде и щелочам, большая интенсивность цвета
Зеленый	Минеральный	Оксид хрома	Не изменяется под действием кислот, щелочей, сернистых соединений. Стойкий к действию света и высоких температур, может смешиваться со всеми связующими
	Органический	Зеленый фталоцианиновый	Устойчив к свету, воде и щелочам, большая красящая и кроющая способность
	Органический	Зеленый органический	Устойчив к свету, воде и щелочам, большая красящая и кроющая способность
Голубой	Органический	Голубой фталоцианиновый	Устойчив к свету, воде и щелочам, большая красящая и кроющая способность
Черный	Минеральный	Марганцевая черная (пиролюзит)	Высокая прочность, химическая и светостойкость, легко смешивается со всеми связующими
	Минеральный	Черный железистоокисный	Устойчив к свету, воде и щелочам, термостоек до 200 °С
	Органический	Сажа	Устойчив к кислотам и щелочам, большая красящая и кроющая способность

Одно из важнейших свойств цветных цементов — цветоустойчивость. При их гидратации на поверхности зерен образуется гелевидная фаза, вызывающая осветление окраски, особенно интенсивно это происходит у вяжущих, содержащих большое количество алита и трехкальциевого алюмината. Повысить цветоустойчивость можно вводом при размоле клинкера небольшого количества, порядка 0,3 %, щелочестойких пигментов соответствующего цвета.

Согласно ГОСТ 15825—80 цветные портландцементы подразделяют на: красный, желтый, зеленый, голубой, розовый, коричневый и черный. По механической прочности вяжущее подразделяют на марки: 300, 400 и 500, с прочностными показателями, МПа, не менее: на изгиб 4,5; 5,5; 6,0 соответственно, на сжатие — 30,0; 40,0; 50,0 соответственно. Портландцемент должен содержать не менее 80 % клинкера, не более 6 — активной минеральной добавки, не более 15 — минерального, искусственного или природного пигмента или не более 0,5 органического пигмента от массы цемента. Допускается применение активных минеральных добавок осадочного происхождения белизной не менее 68 абсолютной шкалы. Для портландцемента желто-красной гаммы и коричневого цвета допускается применять отбеленный клинкер белизной не менее 40 % абсолютной шкалы, а для черного — обыкновенный клинкер. Содержание окиси магния в клинкере не должно быть более 5, содержание свободной окиси кальция не должно превышать 1,5, ангидрида серной кислоты в портландцементе не должно быть более 3,5 % от массы цемента. Портландцемент должен быть однородным по цвету в пределах отгружаемой партии и сохранять свой цвет при тепловлажностной обработке и воздействии ультрафиолетовых лучей. Эталонами служат образец портландцемента или цементная окраска. Образцы-эталонные утверждаются для каждого завода.

Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец — не позднее 12 ч от начала затворения. Тонкость помола цемента должна быть такой, чтобы при просеивании пробы сквозь сито с сеткой № 008 проходило не менее 90 % массы просеиваемой пробы. Цемент высшей категории качества должен удовлетворять следующим дополнительным требованиям: обладать стабильными показателями прочности при сжатии, коэффициент вариации прочности для цемента марок 300 и 400 должен быть не более 5, а для цемента марок 500 — не более 3 % [13, с. 3—4].

Как и белые цементы, цветные характеризуются повышенной усадкой при твердении и пониженной коррозионной стойкостью и морозостойкостью. Усадочные деформации возрастают с увеличением содержания белита и трехкальциевого алюмината, активных минеральных добавок.

Основной областью применения цветных цементов является изготовление декоративных цветных бетонов и растворов. При этом необходимо понимать, что такой бетон или раствор не обязательно должен

иметь однотонную окраску, так как за счет использования цветного крупного и мелкого заполнителя можно создавать различные композиции (рис. 7).

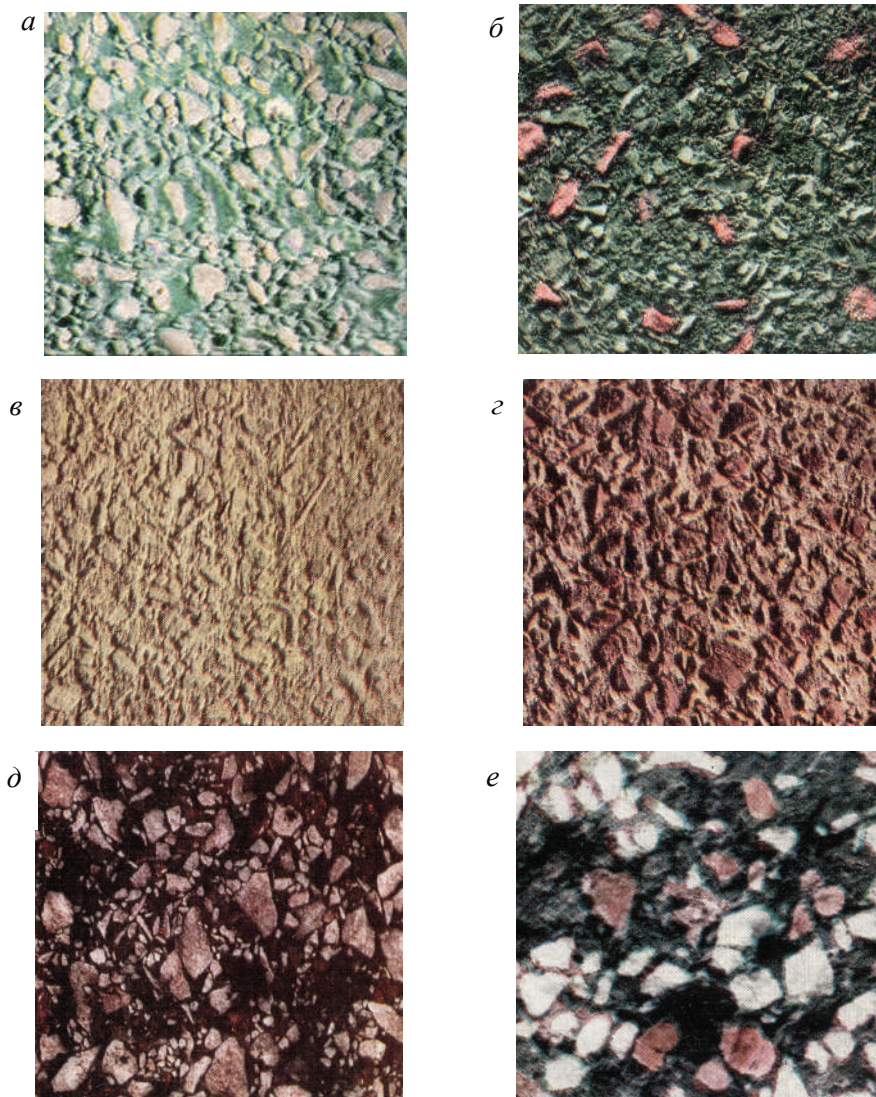


Рис. 7. Образцы декоративного крупнозернистого бетона: на зеленом цементе и белой мраморной крошке (а); зеленом цементе и розовом мраморе (б); желтом цементе и желтом известняке (в); желтом цементе и розовато-сером известняке (з); черном цементе и розовой мраморной крошке (д); черном цементе с белым и красным мрамором (е) [12, с. 156]

Как видно из рис. 7, использование бетонных фактур на цветных цементах позволяет достигнуть значительного разнообразия в цветовом решении, а также имитировать другие виды более «благородных» фактур — природного камня или керамики. При этом такие бетоны будут являться более дешевым материалом, однако более дорогим, чем декоративный раствор, который можно наносить на обычные бетонные изделия в виде лицевого слоя (рис. 8).

Декоративными бетонными изделиями, выполненными на цветных цементах, могут быть не только фасадные плиты, но и блоки, камни, отдельные архитектурные детали, водосливные устройства. Блоки и камни изготавливают размерами 20×20 , 20×30 , 20×40 , 10×20 , 10×30 см и ряда других. Это позволяет получать объемный узор кладки [12, с. 130].

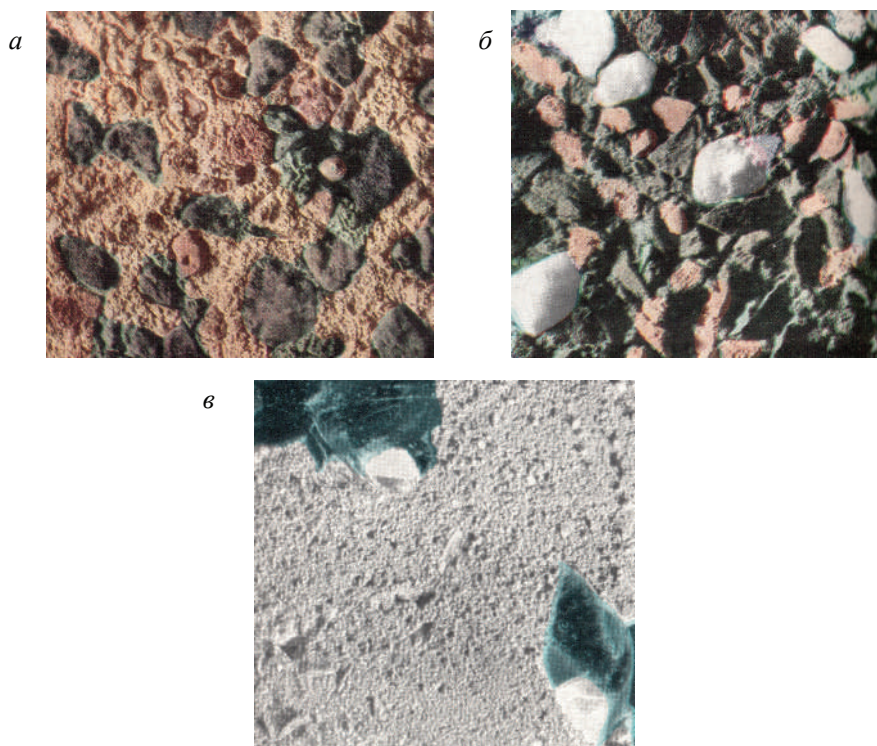


Рис. 8. Образцы декоративного раствора, выполненные: на желтом цементе и гранитном гравии (а); черном цементе, мраморной крошке и кирпичном бое (б); белом цементе, песке, с вкраплениями сине-белого стекла [12, с. 157]

Цветные цементы широко применяются для изготовления цветных составов для затирки швов, отфактуривания крупноразмерных элементов зданий, внутренней архитектурной отделки. Применяются для изготовления половых плит, элементов лестничных маршей. Как и белый цемент, цветные являются основой для создания цементных красок.

3.8. Вопросы для самоподготовки

1. Какие сырьевые материалы лучше всего использовать для производства белого портландцемента?
2. Какая модульная характеристика является оптимальной для производства белого портландцемента?
3. Как изменение КН и n влияет на изменение коэффициента отражения?
4. Какие минерализаторы можно применять при производстве белого портландцемента?
5. В чем заключаются особенности размола сырьевой смеси белого портландцемента?
6. В чем заключаются особенности обжига белого портландцемента?
7. Зачем нужен процесс отбеливания белого портландцемента?
8. Какие способы отбеливания цемента существуют? Укажите их достоинства и недостатки.
9. Как происходит сушка белого портландцемента после отбеливания?
10. В чем особенности размола белого портландцемента?
11. Какие основные свойства имеет белый портландцемент?
12. По какому показателю белый портландцемент подразделяется на сорта?
13. Что является эталоном для определения белизны белого портландцемента?
14. Какие способы производства цветных цементов существуют?
15. Какие пигменты используют для производства цветных цементов?
16. Какие требования предъявляют к пигментам?
17. Сколько должно быть пигмента в вяжущем веществе?
18. Каковы основные свойства цветных цементов?
19. Укажите основные области применения белого и цветных цементов.

4. СУЛЬФАТОСТОЙКИЕ ЦЕМЕНТЫ

Минеральный состав ◦ Свойства сульфатостойких цемента

Сульфатостойкие цементы — цементы, образующие камень, устойчивый к действию вод, содержащих сульфатные анионы. Согласно ГОСТ 22266—2013 они подразделяются на сульфатостойкий портландцемент — ЦЕМ I СС; сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками — ЦЕМ II/А СС и ЦЕМ II/В СС и сульфатостойкий шлакопортландцемент — ЦЕМ III/А СС (табл. 11) [14, с. 3]. В этой главе рассмотрены только первые два вида. Третий вид рассмотрен в главе 8 (с. 118).

Таблица 11

Типы и классы сульфатостойких цемента [14, с. 3]

Наименование цемента	Тип цемента	Применяемые классы и подклассы прочности	Разрешенные минеральные добавки — основные компоненты
Сульфатостойкий	ЦЕМ I СС	32,5Н; 32,5Б 42,5Н; 42,5Б	Не допускается
Сульфатостойкий с минеральными добавками	ЦЕМ II/А-Ш СС ЦЕМ II/В-Ш СС	32,5Н; 32,5Б 42,5Н	Доменный гранулированный шлак
	ЦЕМ II/А-П СС		Пуццолана
	ЦЕМ II/А-К (Ш-П) СС ЦЕМ II/А-К (Ш-П, МК) СС		Смесь шлака с пуццоланой или микрокремнеземом
Сульфатостойкий шлакопортландцемент	ЦЕМ III/А СС	32,5Н; 32,5Б 42,5Н	Доменный гранулированный шлак

4.1. Минеральный состав

Сульфатостойкий портландцемент обладает не только повышенной стойкостью к некоторым видам коррозии, но и пониженной экзотермией при замедленной интенсивности твердения в начальные сроки. При подборе его химико-минерального состава учитываются результаты исследований коррозиестойчивости цементов различного состава при твердении в агрессивных средах, выявляется сравнительная стойкость цементов, при применении в лабораторных условиях ускоренных методов испытаний (табл. 12). Показательным является время, необходимое для получения опасного расширения в 0,5 % особо тощих цементных растворов состава 1: 10 при 20 °С.

Таблица 12

Расширение образцов клинкерных минералов при твердении в сульфатных растворах [15, с. 120]

Состав образцов, %	Время расширения образцов, сут, в растворах		
	насыщенный CaSO_4	2,1 % Na_2SO_4	1,8 % MgSO_4
100 C_3S	незначительное расширение через 6570		28
100 C_2S	0,22 % через 3285	0,5 % через 4380 с признаками разрушения	35
80 C_2S + 20 C_3A	10	4	6
80 C_3S + 20 C_3A	11	7	4
80 C_3S + 20 C_4AF	0,15 % через 1095	400	16
40 C_3S + 40 C_2S + 20 C_4AF	0,07 % через 1095		43
50 C_3S + 50 C_2S	0,19 % через 6570	0,04 % через 4380 с последующим быстрым разрушением	65

Данные табл. 12 показывают, что алит и белит корродируются в растворе сульфата магния, но устойчивы в других сульфатных растворах, при этом C_2S более стоек, чем C_3S . Добавка к этим силикатам 20 % трехкальциевого алюмината, что больше реального его содержания в клинкере, ускоряет деформацию расширения, в меньшей степени это происходит при добавлении браунмиллерита. При этом необходимо заметить, что, несмотря на применение тощих смесей

1 : 10, коррозия в которых резко ускоряется, у более жирных смесей при $B/C = 0,40-0,44$ стойкость ненамного больше [15, с. 120].

Понижение содержания трехкальцевого алюмината в клинкере не обеспечивает сульфатостойкости портландцемента, поскольку возможны не только сульфоалюминатная, но и гипсовая коррозия, так как гидратация алита приводит к образованию большого количества гидроксида кальция, создающего благоприятные условия для кристаллизации гипса. Цемент, содержащий 41 % C_3S и 5 C_3A , обнаруживает при твердении в растворе сульфата натрия с концентрацией до 4000 мг/л большую коррозионную устойчивость, чем вяжущее с 52 C_3S и 3 C_3A или 48 C_3S и 4 C_3A . Для снижения химической агрессии важно по возможности уменьшать содержание трехкальцевого силиката.

Определенное значение имеет также содержание браунмиллерита. Если его много, то цемент становится чувствительным к воздействию сульфатов. Но при этом он все-таки более устойчив, чем вяжущее с высоким содержанием C_3A .

Исходя из вышесказанного, для сульфатостойких цементов необходимо строго регламентировать минеральный, а следовательно, и химический составы (табл. 13, 14). Кроме того, в сульфатостойком портландцементе содержание алита не должно превышать 50 %.

Таблица 13

Расчетный минералогический состав клинкера, применяемого при производстве сульфатостойких цементов, мас. % [14, с. 5]

Показатель	Тип цемента	
	ЦЕМ I СС	ЦЕМ II/A-Ш СС; ЦЕМ II/B-Ш СС; ЦЕМ II/A-П СС; ЦЕМ II/A-К СС
C_3A , не более	3,5	5,0
$C_3A + C_4AF$, не более	5,0	5,0
MgO , не более	5,0	5,0

Введение минеральных добавок уменьшает количество гидроксида кальция, однако такой метод рекомендован не для всех видов сульфатной коррозии, вяжущие с повышенным содержанием добавки показывают низкую морозостойкость и стойкость против попеременного увлажнения и высыхания. В минерализованной и морской воде морозостойкость снижается еще сильнее. Цементы, выдерживающие до 200 циклов замораживания и оттаивания в пресной воде, разрушаются после 30 циклов в морской [6, с. 241]. Поэтому, несмотря на то,

что пуццолановые и шлакопортландцементы, получаемые из клинкеров нормального состава, превосходят по своим показателям сульфатостойкие цементы, их применение ограничено сооружениями, не подверженными попеременному увлажнению и высушиванию и циклическому замораживанию.

Таблица 14

Химические составы сульфатостойких цементов, мас. %, не более [14, с. 5]

Показатель	Типы цементов		
	ЦЕМ I СС, под- классов 32,5 Н; 32,5 Б; 42,5 Н	ЦЕМ I СС, подкласс 42,5 Б	ЦЕМ II/A-Ш СС; ЦЕМ II/ В-Ш СС; ЦЕМ II/A-П СС; ЦЕМ II/A-К СС всех клас- сов и подклассов прочности
$\Delta m_{\text{прк}}$	3,0	3,0	5,0
Нерастворимый остаток	3,0	3,0	3,0
Оксид серы	2,7	3,0	3,0
Ион хлора	0,1	0,1	0,1
Щелочи в пере- счете на Na_2O^*	0,6	0,6	0,6

* Требования по содержанию в цементе щелочных оксидов применяют по соглашению между поставщиком и потребителем.

Как следует из данных табл. 14, высокая стойкость сульфатостойких цементов обусловлена тем, что в их затвердевшем цементном камне содержится пониженное количество высокоосновных гидроалюминатов кальция. Этим устраняется возможность образования этtringита, вызывающего разрушения цементного камня. Развитие коррозионных процессов замедляется и за счет ограниченного содержания алита.

При производстве сульфатостойких цементов в качестве алюмосиликатного компонента рекомендуют использовать трепел или опоку. Они обеспечивают высокий силикатный модуль при низком глиноземном.

Технологические процессы синтеза сульфатостойких цементов не отличаются от таких же при получении общестроительного цемента, но имеется несколько отличий, повышающих сульфатостойкость вяжущего:

- более быстрое охлаждение клинкера, вследствие чего повышается количество стекловидной фазы за счет уменьшения количества кристаллического трехкальциевого алюмината;

- размол цемента до относительно невысокой удельной поверхности, не более $300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Это способствует повышению плотности и водонепроницаемости бетона;
- введение в цемент при помоле гидрофобных добавок, в первую очередь кремний-органических.

Для защиты от воздействия влаги и воздуха, удлинения сроков хранения цемента допускается вводить в цемент при помоле гидрофобизирующие добавки в количестве не более 0,3 % массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки. Для интенсификации процесса помола допускается вводить технологические добавки, не ухудшающие качество цемента, в количестве не более 0,5, органических добавок — не более 0,1 % массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки. При этом суммарное содержание всех видов органических добавок, вводимых в цемент, не должно быть более 0,5 %. Эффективность технологических добавок при их первом применении, а также отсутствие их отрицательного влияния на свойства цемента и бетона должны быть подтверждены результатами лабораторных испытаний [14, с. 6].

По соглашению между поставщиком и потребителем возможно введение в цемент при его помоле пластифицирующей добавки в количестве не более 0,5 % массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки. Пластифицирующие добавки не применяют, если они плохо сочетаются с супер- или гиперпластификаторами, вводимыми в бетонную или растворную смесь при их изготовлении для снижения водопотребности или повышения живучести этих смесей.

Гранулированные доменные шлаки, применяемые для производства сульфатостойких цемента, должны соответствовать требованиям ГОСТ 3476–2019. Содержание оксида алюминия Al_2O_3 в шлаках для изготовления цемента ЦЕМ II/A-Ш СС и ЦЕМ II/A-К СС должно быть не более 8, для изготовления цемента ЦЕМ II/B-Ш СС — не более 12 %.

4.2. Свойства сульфатостойких цемента

Для изделий на сульфатостойких цементах рекомендуется длительное предварительное твердение во влажных условиях. Пропаривание, а особенно автоклавная обработка также повышают сульфатостой-

кость, но снижают морозостойкость и водонепроницаемость (табл. 15). Положительное влияние данных операций на сульфатостойкость объясняется тем, что при повышенных температурах кристаллизуются более стойкие к сульфатной агрессии гидросиликаты и гидрогранаты с общей формулой $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2(6 - 2x)\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 15

Время расширения образцов 1 : 10 при твердении в растворах, сут [15, с. 123]

Вид раствора, %	Линейное расширение, %	Температура обработки образцов, твердевших до воздействия растворов в течении 24 ч, °С				
		21	пропаривание при 100	запаривание при		
				125	150	175
2,1 Na_2SO_4	0,02	3	10	365		
насыщенный CaSO_4	0,02	7	18	365		
1,8 MgSO_4	0,1	5	13	25		65

Кроме высокой стойкости против сульфатной агрессии, сульфатостойкие цементы отличаются пониженным тепловыделением из-за ограничения наиболее высокоэкзотермичных минералов — алита и трехкальциевого силиката. Низкая экзотермия способствует уменьшению термических напряжений в бетонах при массивном бетонировании, следовательно, повышает их плотность.

По ГОСТ 22266—2013 тонкость помола цемента, определяемая по удельной поверхности, должна быть не менее $250 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для цементов, содержащих добавки пуццоланы, тонкость помола определяют по остатку на сите с сеткой № 009, он должен быть не более 10 %. Допускается проводить определения на сите с сеткой № 008, в этом случае остаток не должен превышать 12 %. По срокам схватывания цементы должны соответствовать требованиям ГОСТ 31108—2016 для соответствующих классов и подклассов прочности. Прочностные показатели всех классов и подклассов должны соответствовать ГОСТ 31108—2016.

Сульфатостойкие цементы всех классов и подклассов применяют для производства бетонов, подвергающихся воздействию сред, агрессивных по содержанию сульфатов. Они используются в зонах действия сульфатных вод в условиях попеременного замораживания и оттаивания, либо увлажнения и высыхания. Если бетонные изделия испытывают одновременно систематическое замораживание и оттаива-

ние, то для их производства рекомендуют цементы ЦЕМ II/A-Ш СС, ЦЕМ II/B-Ш СС классов и подклассов прочности 32,5 Б и 42,5Н. Возможно применение ЦЕМ I СС всех классов и подклассов. Цементы ЦЕМ II/A-П СС и ЦЕМ II/A-К СС классов и подклассов прочности 32,5 Б и 42,5 Н в этом случае допускаются по результатам соответствующих испытаний. При этом необходимо понимать, что при применении бетонных изделий на сульфатостойких цементах в транспортном строительстве вяжущее, кроме ГОСТ 22266–2013, должно удовлетворять еще и требованиям ГОСТ Р 55224–2012. Если бетонные изделия не только подвергаются воздействию агрессивной среды, но требуют при этом умеренной экзотермии, то для их изготовления допускается применять цементы ЦЕМ II/A-Ш СС, ЦЕМ II/B-Ш СС, ЦЕМ II/A-П СС и ЦЕМ II/A-К СС всех классов и подклассов прочности, а ЦЕМ I СС — только при обязательном контроле тепловыделения [14, с. 10].

4.3. Вопросы для самоподготовки

1. Каков минеральный и химический состав сульфатостойких цемента?
2. Какие сырьевые материалы используются при производстве данных вяжущих?
3. Каковы особенности производства сульфатостойких цемента?
4. Какие минералы клинкера хуже подвергаются коррозии?
5. Какие добавки можно применять при производстве сульфатостойких цемента?
6. Каковы основные свойства сульфатостойких цемента?
7. Укажите основные области применения сульфатостойких цемента.

5. ЦЕМЕНТЫ

ДЛЯ АСБЕСТОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ И ТРАНСПОРТНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Цементы для асбестоцементных изделий о Цементы для транспортного строительства

Этой главой заканчивается рассмотрение вяжущих материалов, специальные свойства которых зависят от строго регламентированного фазового состава портландцементного клинкера (за исключением цветных цементов). В последующих главах рассмотрены вяжущие вещества, специальные свойства которым придают различного рода добавки, вводимые при помоле обычного портландцементного клинкера. Исключения составят только тампонажные цементы, специфические свойства которых можно получать как изменением минерального состава клинкера, так и введением специальных веществ. В главе 5 рассматриваются цементы, которые не применяются в строительстве, а используются на предприятиях по производству асбестоцементных и железобетонных изделий.

5.1. Цементы для асбестоцементных изделий

Применение портландцемента в производстве асбестоцементных изделий связано с рядом особенностей. При их изготовлении начальная гидратация вяжущего протекает при очень высоком водоцементном отношении. В процессе производства из сильно обводненной асбестоцементной массы отфильтровывается и отжимается значительное количество воды, меняя В/Ц, что сказывается на процессах гидратации клинкерных минералов.

Частишки цемента должны быть достаточно тонкими, чтобы удерживаться на волокнах асбеста. Но их излишняя дисперсность будет вызывать повышенную водопотребность вяжущего, отрицательно сказывающуюся на обезвоживании и уплотнении изделий.

При воздушно-влажном твердении асбестоцемента наибольшую прочность при изгибе в 90 сут показывают цементы с высоким содержанием силикатов кальция, иными словами, с высоким силикатным модулем. Браунмиллерит обеспечивает более высокую конечную прочность, чем трехкальциевый алюминат, поэтому для производства предпочтительны цементы, в которых глинозем связан преимущественно в алюмоферриты кальция.

Трехкальциевый алюминат повышает прочность асбестоцементных изделий на изгиб только в ранние сроки твердения, а в изделии двухнедельной выдержки не только C_3S , но и C_2S повышают этот показатель в большей степени, чем C_3A . Положительное влияние трехкальциевого алюмината на технологический процесс выражается в быстром нарастании прочности в начальный период твердения, что позволяет сократить время выдержки сформованных изделий на прокладочных листах и в формах [16, с. 72].

Очевидно, что качество асбестоцементных изделий характеризуется не только пределом прочности на изгиб, но и короблением, водопоглощением и ударной вязкостью — сопротивляемостью динамическим нагрузкам. Последний показатель очень важен, поскольку изделия подвергаются удару, как правило, не только в процессе эксплуатации, но и погрузке, разгрузке, транспортировке. Более высокой сопротивляемостью динамическим нагрузкам обладают вяжущие с повышенным содержанием трехкальциевого алюмината, на втором месте — белитовые цементы. Однако преобладание этих минералов никак не сказывается на уменьшении коробления, а повышенное содержание C_4AF увеличивает это свойство. Наименьшее водопоглощение имеют алитовые цементы.

Асбестоцементная промышленность широко применяет комбинированное выдерживание изделий — водное и воздушное, а также их тепловлажностную обработку. Пропаривание создает условия для быстрого набора прочности изделий в начальные сроки твердения, затем прочность нарастает медленно. Наиболее характерно замедление прочности у быстротвердеющих алитовых цементов и с повышенным содержанием трехкальциевого алюмината. Изделия на таких вяжущих

материалах не следует подвергать тепловлажностной обработке или выдерживать в горячей воде при ее температуре более 40–50 °С. Наиболее благоприятны для пропаривания цементы с повышенным содержанием черырехкальциевого алюмоферрита [16, с. 73].

Исходя из вышесказанного, цементы для производства асбестоцементных изделий должны иметь такой минеральный состав, чтобы алита было не менее 52, а трехкальциевого алюмината — в пределах 3–8 %. Содержание MgO — не более 5, свободной извести — не более 1 %. Количество SO_3 — в пределах 1,5–3,5 %. Тонина помола у цемента нормального минерального состава, характеризуемая удельной поверхностью 220–320 м²/кг, при повышенном содержании трехкальциевого алюмината — 250–290. Остаток на сите № 008 должен быть не менее 7 и не более 12 %. Сроки схватывания, как и у общестроительного цемента, но предпочтительно начало не ранее 90 мин, а конец — не позднее 12 ч [16, с. 41]. По прочностным характеристикам применяют цементы классов 32,5 и 42,5. Портландцементы, применяемые для производства асбестоцементных изделий в соответствии с ГОСТ 30515–97 в обязательном порядке должны проверяться на содержание шестивалентного хрома. В составе цементов не должно быть активных или инертных добавок. Таким образом, данные вяжущие, являясь общестроительными портландцементами, характеризуются более интенсивным твердением и набором прочности в начальные сроки.

5.2. Цементы для транспортного строительства

Бетон дорожных покрытий постоянно подвергается механическим, физическим и химическим воздействиям: температурным и влажностным колебаниям, воздействию грунтовых и дождевых вод, минеральных масел. Это указывает на то, что для дорожного строительства необходимо использовать специальные виды цементов.

По своему назначению цементы для транспортного строительства подразделяются на вяжущие для:

- бетонов дорожных и аэродромных покрытий;
- бетонов дорожных оснований;
- укрепления грунтов (табл. 16).

Таблица 16

**Типы и классы прочности цемента
для транспортного строительства [17, с. 4]**

Назначение цемента	Обозначение	Тип по вещественному составу	Классы прочности
Для бетона дорожных и аэродромных покрытий	ДП	ЦЕМ I, ЦЕМ II/A-Ш	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н; 42,5Б; 52,5Н; 52,5Б
Для бетона дорожных оснований	ДО	ЦЕМ II/A-Ш; ЦЕМ II/B-Ш; ЦЕМ III/A; ЦЕМ V/A	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н
Для железобетонных изделий и мостовых конструкций	ЖИ	ЦЕМ I, ЦЕМ II/A-Ш	32,5Н; 32,5Б; 42,5Н; 42,5Б; 52,5Н; 52,5Б
Для укрепления грунтов	УГ	На сегодняшний день возможность применения конкретного цемента устанавливается экспериментально	32,5Н

Содержание доменного гранулированного шлака в цементах типа ЦЕМ II/A-Ш, приведенных в табл. 16, должно быть не более 15 % суммарной массы основных компонентов. Композиционный цемент ЦЕМ V/A, приведенный в табл. 16, допускается применять только на основании заключения о его пригодности. В составе вяжущих, используемых для укрепления грунтов, допускается содержание минеральных добавок до 80 % от массы цемента, без учета материалов, содержащих сульфат кальция.

Минеральный состав клинкера, идущего на производства цемента для бетона дорожных и аэродромных покрытий, должен быть следующим, мас. %: C_3A не более 7; $C_3A + C_4AF$ — не более 24; C_3S — не менее 55. Клинкер, из которого производят цемент для железобетонных изделий и мостовых конструкций, имеет такой же минеральный состав, но у него не регламентируется сумма $C_3A + C_4AF$ [17, с. 10].

Прочность на сжатие цемента конкретного класса прочности в возрасте 2; 7 и 28 сут должна соответствовать требованиям ГОСТ Р 57293—2016. Цементы, применяемые для производства бетонов дорожных и аэродромных покрытий, в обязательном порядке проверяются на растяжение при изгибе (табл. 17).

Таблица 17

Значение показателей прочности на изгиб, МПа, не менее

Срок испытания, сут	Класс цемента					
	32,5Н	32,5Б	42,5Н	42,5Б	52,5Н	52,5Б
2	—	3,9	3,9	4,1	4,1	4,4
7	4,1	—	—	—	—	—
28	5,5	5,5	6,0	6,0	6,0	6,5

Удельная поверхность цемента для бетона дорожных и аэродромных покрытий, а также для изготовления железобетонных изделий и мостовых конструкций должна быть не менее 270 и не более 350 м²/кг. Начало схватывания цемента для бетона дорожных и аэродромных покрытий, дорожных оснований и цемента, применяемого для изготовления железобетонных изделий и мостовых конструкций, в том числе железобетонных труб, должно наступать не ранее 2 ч от начала затворения. Цемент, применяемый в транспортном строительстве, должен выдерживать испытания на равномерность изменения объема. Расширение не должно превышать 10 мм. Водоотделение вяжущего не должно быть более 28 % [17, с. 9].

Цемент для бетона дорожных и аэродромных покрытий не должен обладать признаками ложного схватывания. Содержание щелочных оксидов в нем в пересчете на Na₂O не должно превышать 0,8 от массы цемента. При изготовлении цементов для бетона дорожных и аэродромных покрытий, а также для железобетонных изделий и мостовых конструкций содержание органических добавок не должно быть более 0,15 % от массы цемента.

5.3. Вопросы для самоподготовки

1. Какие существуют особенности гидратации вяжущих при производстве асбестоцементных изделий?
2. Какой минеральный состав должен быть у цемента для асбестоцементных изделий?
3. Какой тониной помола и остатком на сите № 008 характеризуются цементы для асбестоцементных изделий?
4. Какие классы по прочности имеют цементы для асбестоцементных изделий?

5. Какими основными свойствами характеризуются цементы для асбестоцементных изделий?
6. На какие виды по своему назначению подразделяются цементы для транспортного строительства?
7. Каким должно быть содержание доменного гранулированного шлака в цементах типа ЦЕМ II/A-Ш?
8. Каким должно быть содержание минеральных добавок в составе вяжущих, используемых для укрепления грунтов?
9. Каким должен быть минеральный состав цемента для бетона дорожных и аэродромных покрытий?
10. Какими основными свойствами характеризуются цементы для транспортного строительства?

6. ЦЕМЕНТЫ

С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ

Пластифицированный портландцемент ○ Гидрофобный цемент

По своему минеральному составу цементы с ПАВ не отличаются от общестроительного портландцемента. Вводимые в их состав добавки являются модификаторами, придающими вяжущему свойства гидрофильности или гидрофобности. Цементы с гидрофильными добавками получили название пластифицированных. Поверхностно-активные гидрофильные добавки обеспечивают повышенную подвижность растворов или бетонных смесей на таком вяжущем. Гидрофобные добавки предохраняют цемент от комкования и слеживания, увеличивая тем самым время транспортировки и хранения вяжущего, в том числе и в воздушно-влажных условиях.

6.1. Пластифицированный портландцемент

Основы физико-химических представлений о взаимодействии органических веществ с твердеющими цементами разработаны научным коллективом под руководством П. А. Ребиндера. Свойства цементного камня, раствора или бетона могут регулироваться добавлением малых количеств ПАВ, способных адсорбироваться на поверхности частиц вяжущего. При этом они способны сильно изменять структурные особенности и основные свойства затвердевшего цементного камня, в частности вызывать явления адсорбционного модифицирования новообразований в процессе кристаллизации твердеющего цемента. Это выражается, в первую очередь, в возникновении значительно более высокодисперсной мелкокристаллической структуры цементного камня.

6.1.1. Физико-химические основы действия гидрофильных добавок

Непосредственно пластифицирующее действие — разжижение цементного теста, раствора или бетона и замедление структурообразования обеспечивают гидрофильные добавки. Механизм их действия состоит в образовании гидрофильной адсорбционной пленки на всей поверхности частицы вяжущего вещества и возникающих новообразований. Такое покрытие прочно удерживает на поверхности достаточно толстый слой воды, связанной с твердым веществом непосредственно молекулярными силами и частично удерживаемой в адсорбционном гелеобразном слое поверхностно-активного вещества [18, с. 7].

Подобные стабилизирующие слои — адсорбционно-гидратные оболочки на твердых поверхностях, выполняют сразу две функции:

- устраняют силы сцепления между частицами, обеспечивая гидродинамическую смазку, уменьшая трение. Это является основной повышения подвижности теста, растворов и бетонов;
- тормозят гетерогенные процессы гидратации и гидролиза цемента в их начальной стадии. Происходит это вследствие значительных диффузных сопротивлений в переходных слоях.

Адсорбирующие добавки, кроме того, эффективно повышают тонину измельчения портландцемента. При разрушении клинкерных гранул возникают микротрещины, которые неизбежно должны развиваться под действием объемно-напряженных состояний, вызываемых внешними усилиями. Из внешней среды в них проникают и адсорбируются ПАВ, облегчая деформацию и разрушение частиц, развивая эти микротрещины. Клинкeroобразующие минералы, обладая высокой гидрофильностью, адсорбируют воду на своих вновь образующихся поверхностях, то же происходит и с гидрофильными добавками, которые можно подавать в мельницу в виде водного раствора. Особенно хорошо такой процесс идет при тонком размоле частиц. На этом основана технология тонкого мокрого помола цемента.

Данные по адсорбционному понижению твердости клинкеров и цементного камня подтверждают правильность выбора оптимальных дозировок добавок в пределах 0,1–0,3 % от массы цемента (если в качестве ПАВ используют кальциевые соли лигносульфоновых кислот). При этом резко повышается удобоукладываемость растворных и бетонных смесей, снижается водопотребность, следовательно, повыша-

ются прочностные показатели, или при сохранении той же прочности достигается экономия цемента. Кроме того, повышается плотность и морозостойкость цементного камня, стойкость против различных агрессивных воздействий.

Как говорилось выше, адсорбционно-гидратные оболочки замедляют рост зародышей кристаллов новообразований, поэтому за время твердения в единице объема цементного камня успевает образоваться значительно больше мелких кристаллов, чем при твердении цементов без добавки. Форма кристаллов под влиянием адсорбции резко изменяется. Так, под влиянием 0,1–0,2 % сульфитно-спиртовой барды (ССБ) гидроалюминаты кальция кристаллизуются не в виде гексагональных симметричных пластинок, а в форме длинных игл, переплетение которых в цементном камне может способствовать повышению его прочности (рис. 9). Адсорбционное модифицирование кристаллов характерно для всех гидратных новообразований, возникающих в результате твердения цемента. Оно объясняется тем, что адсорбция на определенных гранях зародышей может протекать избирательно, что вызывает резкое замедление роста таких граней и соответствующее искажение формы кристалла. Такое действие малых количеств добавок может значительно увеличить прочность и деформируемость бетонов.

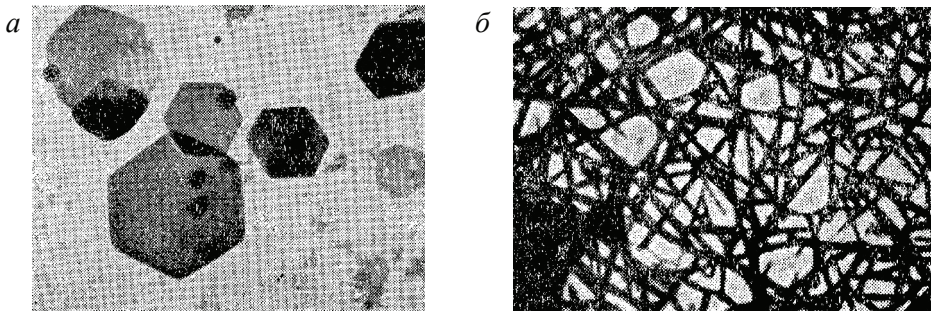


Рис. 9. Кристаллы гидроалюмината кальция выкристаллизованные без добавки ПАВ (а), с добавкой 0,1 % ССБ (б) [18, с. 10]

Для цементных суспензий значение имеют в первую очередь гидрофильные ПАВ. Они образуют адсорбционные покрытия, усиливающие связь молекул воды с поверхностью частиц суспензии. Частицы дисперсной фазы, чья связь с водной оболочкой обычно не очень прочна, способны коагулировать под влиянием молекулярных сил по местам,

слабее других защищенным адсорбционными слоями воды. Образуется коагуляционная структура — сплошная, рыхлая (каркасная) сетка из частиц дисперсной фазы, заполняющая весь предоставленный данной системе объем. В результате подобного структурообразования жидкая суспензия схватывается.

Центрами коагуляции являются места наибольшей кривизны, а также углы и ребра на поверхности частицы вяжущего вещества. Частицы размерами менее 1 мкм и особенно менее 0,1 интенсивно участвуют в беспорядочном тепловом движении, что приводит к определенной вероятности их столкновения по участкам поверхности, являющимся коагуляционными центрами и постепенному повышению прочности развивающейся структуры. Структуры, возникающие в результате действия ван-дер-ваальсовых сил, являются обратимыми, или тиксотропными. Они могут разрушаться под влиянием механических воздействий, разрывающих коагуляционные связи, и вновь возникать в результате постепенного их восстановления при столкновении в броуновском движении. Адсорбция таких гидрофильных ПАВ, как лигносульфонаты, вызывает стабилизацию частиц дисперсной фазы. Покрываясь защитной гидратной оболочкой, равномерно обволакивающей всю поверхность, они теряют способность коагулировать. Кроме того, сплошные адсорбционные оболочки создают соответствующую смазку, облегчающую легкое соскальзывание частиц друг по другу и их плотную упаковку под действием силы тяжести при оседании [18, с. 12].

Однако пластифицирующее действие гидрофильных ПАВ основано не только на предотвращении ими коагуляционного структурообразования, но и на торможении химических процессов взаимодействия цемента с водой. Оно сводится к тому, что процесс гидратации клинкерных минералов сильно замедляется из-за медленной диффузии молекул воды через адсорбционную пленку.

Образовавшаяся при помоле поверхность цементных зерен резко и непрерывно увеличивается. Вследствие гидрофильности цементных минералов пептизация первичных частичек цемента может происходить при отсутствии добавок и значительного механического воздействия. Такой процесс усиливается образованием адсорбционного слоя гидрофильной добавки. Однако наряду с этой пептизацией происходит химическая пептизация в результате частичной гидратации цементных зерен по вновь образующимся участкам микрощелей. Она будет

протекать с увеличением объема кристаллической решетки минералов из-за внедрения в нее молекул воды. Оба вида пептизации приводят к разрушению клинкерного зерна. Мелкие гранулы при этом могут раскалываться, и от них всегда отслаиваются частицы коллоидных размеров. Все это приводит к резкому увеличению поверхности цемента, следовательно, к увеличению скорости гидратации.

Адсорбционная пептизация должна быть особо резко выражена у минералов, которые при достаточно высокой гидрофильности характеризуются малой механической прочностью. Из клинкерных минералов такими свойствами обладает трехкальциевый алюминат. В то же время определяющие прочность цементного камня минералы-силикаты пептизируются в меньшей степени, чем алюминаты. Этим объясняется разница в скорости гидратации различных клинкерных минералов. Кроме того, это приводит к разной скорости адсорбции ПАВ цементами с различным минеральным составом. Очевидно, что вяжущие, имеющие в своем составе больше алюминатов, будут легче и быстрее адсорбировать гидрофильные добавки.

Частицы, образующиеся при помоле цементного клинкера, представляют сростки различных клинкерных минералов. Они, вследствие адсорбционной и химической пептизации алюминатов, самопроизвольно диспергируются. В результате поверхность цемента значительно увеличивается. Так, если в цементе со средним диаметром зерен около 10 мкм пептизируются в коллоидные частицы размером около 0,1 мкм только 1 %, то удельная поверхность взаимодействия вяжущего с водой увеличивается в два раза. Если пептизация будет более глубокой и либо захватит большую массу цемента, например 10 %, либо приведет к отщеплению более мелких частиц, менее 0,1 мкм, что будет иметь место для алюминатных минералов, то удельная поверхность вяжущего возрастет в десятки раз.

Появляющиеся в результате пептизации коллоидные частицы новообразований и продолжающих гидратироваться исходных минералов образуют коагуляционную структуру, как об этом говорилось выше. Процесс схватывания цемента можно рассматривать как упрочнение такой структуры, вызываемое в основном развивающейся пептизацией, непрерывным увеличением числа частиц в единице объема гидратирующегося вяжущего и числа контактов, по которым идет сцепление этих частиц. Схватывание было бы тиксотропным, если бы не сопровождалось в дальнейшем параллельно протекающим необ-

ратимым процессом твердения — перекристаллизацией новообразований с возникновением плотной мелкокристаллической структуры цементного камня. По А. А. Байкову, перекристаллизация протекает путем растворения наиболее мелких коллоидных частичек, обладающих более высокой растворимостью. Это делает раствор пресыщенным по отношению к более крупным кристалликам тех же новообразований, которые становятся центрами кристаллизации. Для получения мелкокристаллической структуры цементного камня необходимо как можно больше таких центров. Образованию такой структуры благоприятствует мокрый размол цемента, о котором говорилось выше. При этом будет происходить диспергирование частичек цемента под воздействием воды или ПАВ [18, с. 14].

Для получения цементного камня плотной структуры и высокой прочности большое значение имеет выбор оптимального водоцементного отношения. Для понятия этого необходимо представлять, в каком состоянии находится вода в цементном тесте, начиная с момента затворения, и как изменяется соотношение между различными формами связи воды во времени при схватывании и твердении. Сразу после затворения вся вода механически удерживается в возникающей структуре. Количество адсорбционно связанной воды из расчета на мономолекулярный слой ничтожно мало и даже для коллоидной фракции составляет не более 1 % от массы цемента. Даже если учитывать и слабо связанную воду диффузных гидратных слоев толщиной до 100 молекул воды, то наибольшее количество адсорбционно связанной воды будет не более 10 % от массы цемента. Количество такой воды резко возрастает в начальный период пептизации и, достигая определенного наибольшего значения, уменьшается в процессе перекристаллизации коллоидных новообразований из-за уменьшения дисперсности системы при формировании структуры цементного камня. Высвобождающаяся при этом адсорбционная вода идет на дальнейшую гидратацию цемента.

Гидратация цемента в первую очередь идет за счет воды, механически удержанной в коагуляционной сетке геля. В ходе процесса ее содержание падает почти до нуля при воздушно-сухом хранении.

Оптимальное водоцементное отношение и связанная с ним удобоукладываемость растворной или бетонной смеси зависят от степени пептизации гидратирующегося цемента. Процесс пептизации вызывает резкое увеличение поверхности, способствуя более полному про-

теканию гидратации. Он повышает степень использования цемента в бетоне. На первый взгляд, пептизация является положительным фактором. Однако увеличение частиц в единице объема вследствие этого процесса способствует развитию коагуляционной структуры, что резко повышает водоудерживающую способность, следовательно, и водопотребность цементного теста, раствора или бетона, поскольку значительная часть воды идет на разжижение структуры гидратирующегося цемента. Это является отрицательной стороной пептизации [18, с. 15].

При значительном содержании в цементе алюминатов кальция вследствие достаточно сильной их пептизации и при отсутствии добавок гипса в необходимом количестве водоцементное отношение, необходимое для получения цементного теста нормальной густоты, достаточно высокое. В ходе твердения вся вода должна быть более полно химически связана в гидратные новообразования. Но даже при полной гидратации портландцемента количество связанной воды в нем составляет не более 40 % от массы вяжущего. На практике гидратация никогда не бывает полной: количество химически связанной воды за первый месяц твердения около 20 % от массы цемента. Избыточная вода остается в свободном состоянии и, испаряясь, оставляет в цементном камне поры, что снижает его прочность, морозостойкость и стойкость к агрессивным средам. Соответственно, необходимо снижать водоцементное отношение до предельно малых значений, соответствующих количеству химически связанной воды, в той мере, в какой это возможно по требованиям удобоукладываемости растворных или бетонных смесей. Возможность получения удобоукладываемой растворной или бетонной смеси с малой величиной водоцементного отношения — 0,2 при условии дальнейшей подачи воды к твердеющему цементу извне дала бы особо прочный и плотный цементный камень. При этом небольшая открытая пористость стала бы достаточной для медленного подсоса воды, необходимой для дальнейшей гидратации.

Снижение водоцементного отношения возможно достичь двумя путями:

- введением оптимальных дозировок гидрофильных ПАВ и гипса;
- применением более совершенных приемов уплотнения растворов и бетонов.

Пластифицирование суспензий заключается не только в их разжижении. С помощью данной операции возможно придавать суспензии необходимую связность и удобоукладываемость даже при некотором

ее загустевании. Таким образом, например, пластифицируют керамические массы для повышения их формуемости с помощью добавления малых порций бентонитовых глин. Гидроалюминаты и гидросульфалюминаты придают цементному тесту такого же рода пластичность, как и добавка глины к песку. Однако такое воздействие данных соединений возможно только в самом начале взаимодействия цемента с водой, до наступления начала схватывания.

Коагуляционные структуры продуктов гидратации, прежде всего гидроалюминаты кальция, несмотря на свою гидрофильность, обладают достаточно высокой пластичной прочностью из-за высокой дисперсности частиц. Действие добавки гипса в этом случае сводится к связыванию гидроалюмината кальция в гидросульфалюминат кальция, который образует гель, являющийся своеобразной водной смазкой на поверхности частиц. На начальной стадии гидратации, до своей кристаллизации, он представляет тиксотропную, мягкопластичную структуру, свойства которой связаны с ее пластичностью, то есть способностью к большим остаточным деформациям без разрывов и нарушения сплошности структуры. Такие структуры обладают способностью к обратимому восстановлению молекулярных связей.

В противоположность вышесказанному, разбавленные гели кремнекислоты не обладают ни тиксотропностью, ни способностью к пластической деформации. Обладая эластичностью — способностью к медленно развивающимся во времени значительным по величине упругим деформациям — гели кремнекислоты являются эластично-хрупкими. Они не обнаруживают остаточных деформаций. Такие особенности кремнегелей обусловлены тем, что связи в них являются химическими по главным валентностям, а не ван-дер-ваальсовыми, как между частицами алюмогелей. Этим обуславливаются большая прочность структуры, ее хрупкость и необратимый характер разрушений [18, с. 18].

Вышеизложенные представления позволяют объяснить ряд явлений, обнаруживаемых в результате изучения процессов схватывания при введении разного рода добавок. Например, случай образования «быстряков» при схватывании некоторых пластифицированных цементов. Быстряки получаются при введении в цемент недостаточного количества гипса при помоле. Такое вяжущее сразу после затворения характеризуется скачкообразным нарастанием пластической прочности, которая иногда по своим значениям становится сравнима с прочностью затвердевшего цементного камня. Образование та-

ких быстряков как раз связано с развивающейся адсорбционной и химической пептизацией алюминатов кальция, быстрым образованием в коллоидном виде трехкальциевого гидроалюмината, который создает рыхлую коагуляционную структуру. Быстрая кристаллизация гидроалюмината из пресыщенного водного раствора в такой сетке ведет к образованию необратимой кристаллической структуры пористого кристаллического сростка — рыхлого камня. Очевидно, что появление даже следов такой структуры в затворенном цементе очень понижает его удобоукладываемость.

При малой степени насыщения пластификаторами адсорбционного слоя преобладает эффект пептизации, выражающийся в повышении прочности коагуляционной структуры алюминатов. Большие добавки гидрофильных ПАВ наряду с пептизацией вызывают сильное стабилизирующее действие в водной суспензии цемента, которое понижает прочность структуры, однако в процессе гидратации цемента при дальнейшем развитии пептизации все количество введенной добавки адсорбционно связывается на вновь образующихся поверхностях. В результате наступает такой момент, когда весь пластификатор связывается и его не хватает для стабилизации вновь возникающих частиц. Данный момент совпадает с резким нарастанием прочности структуры — схватыванием цемента. Такое скачкообразное нарастание прочности наступает тем позднее, чем выше концентрация пластификатора в системе. Соответственно, при достаточно высокой концентрации ПАВ подобное нарастание прочности носит нормальный характер, поскольку наступает через сравнительно продолжительное время в результате восстановления нормального хода схватывания цемента, первоначально замедленного стабилизирующим действием пластификатора и адсорбционным замедлением гидратации [18, с. 19].

Замедление гидратации цемента, также как стабилизирующее действие, возрастает с увеличением концентрации пластификатора, но при образовании новых поверхностей сменяется нарастанием прочности структуры. Скачкообразное нарастание прочности цементного теста наблюдается и при отсутствии добавки. Оно особенно резко проявляется при усилении пептизации в результате введения ССБ, сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) или гипса.

Концентрация добавки зависит от дисперсности цемента и содержания трехкальциевого алюмината. При малых дозировках гидрофильного ПАВ, около 0,05–0,1 %, в цементе с удельной поверхностью

300 м²/кг и содержанием С₃А 3–4 % резкое нарастание прочности может наступить уже через 10 мин, в результате цементное тесто будет обладать достаточно высокой пластической прочностью. В таком же цементе, но с содержанием пластификатора 0,5 %, подобный эффект наступает через 3 ч после затворения. Для высокоалюминатного клинкера с такой же удельной поверхностью и содержанием С₃А 10–14 % схватывание через 10 мин наблюдается при добавке 0,3 %, а через 3 ч — при 0,75–1 гидрофильного ПАВ.

Возрастание дисперсности вяжущего влияет на кинетику схватывания цементного теста, вызывая необходимость менять количество или концентрацию добавки. Повышение величины водоцементного отношения в этой ситуации лишь снижает соответствующее значение пластической прочности.

Внешне совершенно аналогично действует и добавка гипса, влияние которой на кинетику схватывания цементного теста можно представить так же, как и влияние гидрофильного ПАВ. Величина дозировки, при которой наблюдается та или иная кинетика схватывания, связана с содержанием трехкальциевого алюмината и величиной удельной поверхности. Малоалюминатный клинкер быстро схватывается при добавке 0,5 и более долго — при 2 % гипса в пересчете на двуводный сульфат кальция. Высокоалюминатный клинкер имеет такую же кинетику при 1–2 и 5 % CaSO₄ · 2H₂O соответственно.

Сразу после затворения любая добавка гипса разжижает систему, точно так же, как и ПАВ. Начальное разжижение через определенное время сменяется резким нарастанием пластической прочности, которое при малых добавках CaSO₄ · 2H₂O приводит к образованию быстряка. Данный эффект также определяется дисперсностью цемента и содержанием в нем трехкальциевого алюмината. Величины малых добавок гипса, при которых возможно образование быстряка, должны быть тем выше, чем больше С₃А в клинкере и чем выше его дисперсность. Для высокоалюминатных цементов с $S_{уд} = 440–600$ м²/кг абсолютные значения таких дозировок находятся в пределах 1–3 %, для малоалюминатных, с удельной поверхностью около 330 м²/кг, образование быстряков наблюдается при 0,5 % гипса.

Начальное разжижение системы при добавлении гипса объясняется тем, что он химически связывает трехкальциевый алюминат, определяющий нарастание прочности на первом этапе взаимодействия цемента с водой. Образующийся при этом этtringит в коллоидном

состоянии обволакивает частицы цемента, тем самым выполняя роль стабилизатора системы, так как его пленки обладают высокой пластической подвижностью. Однако гипс оказывает и сильное диспергирующее действие, усиливая химическое диспергирование алюминатных минералов. Таким образом, гидрофильные ПАВ усиливают адсорбционное диспергирование, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — химическое, содействуя структурообразованию вследствие резкого увеличения числа сцепляющихся частиц в единице объема системы.

Само по себе диспергирование портландцемента полезно, поскольку обеспечивает наибольшую полноту протекания процесса гидратации и наивысшую степень использования цемента в растворных и бетонных смесях. Но при этом оптимальные добавки пластификатора и гипса должны быть такими, чтобы обеспечить наиболее полную стабилизацию образующейся коллоидной системы, то есть устранить образования коагуляционных структур, обеспечив тем самым снижение водопотребности и создание наиболее плотной структуры цементного камня.

При совместном введении в портландцемент гипса и гидрофильного ПАВ их диспергирующее и стабилизирующее действие суммируются. Это приводит к тому, что если содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, введенного в систему, велико по отношению к содержанию трехкальциевого алюмината, то добавка ПАВ ни при каких концентрациях не может вызвать такого ускорения схватывания, какое наблюдалось бы без добавления гипса, поскольку цементное тесто будет содержать достаточное количество стабилизаторов, препятствующих возникновению коагуляционно-кристаллической структуры.

В случае если обеих добавок введено немного по отношению к минеральному составу цемента, то их суммарное стабилизирующее влияние будет недостаточно для предотвращения коагуляционно-кристаллического структурообразования. Эффект усиления адсорбционного и химического диспергирования за счет этих добавок в данном случае будет преобладать над стабилизацией и пластифицирующим действием [18, с. 22].

Вышеприведенное описание совместного действия гидрофильной ПАВ и гипса на структурообразование в цементном тесте позволяет объяснить случаи появления быстряков. Необходимо понимать, что это характерно для высокоалюминатных и тонкомолотых цементов, содержащих недостаточное количество $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При интенсивном перемешивании, например изготовлении растворов или бетонных смесей, такой кристаллизационной структуры не наблюдается. Кристаллы гидроалюминатов и гидросульфоалюминатов вырастают до определенных размеров, и их дальнейший рост становится очень незначительным. В таких условиях может образоваться только коагуляционная обратимо-тиксотропная структура. Она появляется в результате сцепления микрокристалликов гидроалюминатов и гидросульфоалюминатов по их углам. Возможно это при недостаточной дозировке гипса. Ее разжижение и дальнейшая более плотная упаковка достигается введением малых доз ПАВ, препятствующих коагуляционному сцеплению. Тиксотропность подобных структур нарушается дальнейшим твердением системы, в результате которого медленно протекает кристаллизационный процесс. Возникновение в цементных суспензиях коагуляционно-кристаллической структуры обуславливает зависимость объема осадка, образующегося при свободном оседании суспензии, от времени ее предварительного перемешивания (рис. 10).

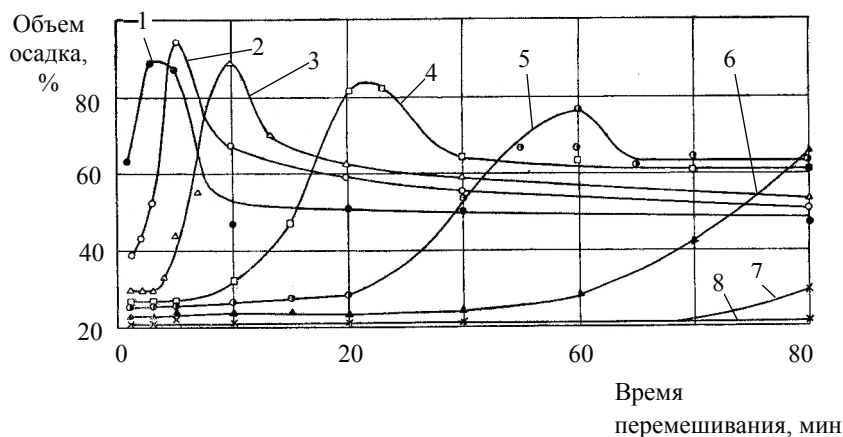


Рис. 10. Зависимость объемов осадков в водной суспензии высокоалюминатного цемента с удельной поверхностью $420 \text{ м}^2/\text{кг}$, $В/Ц = 4,0$: без добавки (1); с добавлением гидрофильного ПАВ, %: 0,05 (2); 0,10 (3); 0,15 (4); 0,20 (5); 0,25 (6); 0,50 (7); 1,00 (8) [18, с. 25]

Зависимости, приведенные на рис. 10, показывают, что суспензия цемента при взаимодействии с водой проходит несколько стадий. Сначала она представляет грубодисперсную систему, в которой процессы

гидратации и гидролиза замедляются достаточно небольшими количествами гидрофильных ПАВ. Это подтверждается характером осаждения системы — сначала на дне сосуда накапливаются крупные частички и можно отметить движение границ осадка снизу вверх, над ним находится мутная жидкость, содержащая более мелкие частички.

Следующая стадия — образование в системе коагуляционно-кристаллической структуры. Это приводит к образованию рыхлых объемных осадков, иногда занимающих весь объем суспензии. Если в момент образования такой структуры суспензия перемешивается, ее структура механически разрушается с образованием сплошной тиксотропной структуры гидроалюмината. При этом система оседает по типу коагулированной суспензии с резко видимой верхней границей. Объем образующегося осадка значительно больше объема осадка стабилизированной суспензии, что является следствием адсорбционной и химической пептизации, накопления высокодисперсных новообразований и возникновения в системе коллоидной коагуляционной структуры. Объем осадка будет тем больше, чем больше вводится в систему пластифицирующей добавки.

Характер зависимости объема осадка от содержания в системе пластифицирующей добавки в значительной степени определяется временем предварительного перемешивания суспензии. Это означает, что использование подобных веществ позволяет управлять процессами схватывания и твердения вяжущих, а также улучшать свойства затвердевших растворов и бетонов.

6.1.2. Особенности производства пластифицированных цементов

Вводить ПАВ в клинкер возможно различными способами: при помоле цемента — введение в сухом состоянии или непосредственно с водой затворения при производстве бетонных и растворных смесей. Основными пластифицирующими добавками, используемыми в нашей стране, являются ССБ, СДБ и технические лигносульфонаты (ЛСТ). Последние активно применяются с 70-х годов XX века по сегодняшний день. ССБ и СДБ состоят из кальциевых солей лигносульфоновых кислот с добавлением редуцирующих и минеральных веществ и воды. Свойства обеих добавок практически одинаковы. Выпускаются они в виде концентратов: жидких (КДЖ — концентрат дрожжевой жид-

кий) и твердых (КДТ — концентрат дрожжевой твердый). Количество органических добавок в сухом состоянии должно быть не более 0,2 % от массы цемента [19, с. 6].

Кроме ССБ и СДБ в качестве пластифицирующей добавки можно использовать лигносульфонат аммония или сульфит-целлюлозный щелок. Хорошими пластификаторами считаются сахароза в виде сахаратов кальция — углеводно-известковый пластификатор, пластификатор адипиновый щелочной (ПАЩ-1). Применяют упаренную последрожжевую барду.

Активными веществами ЛСТ являются кальциевые соли лигносульфоновых кислот, образующие на поверхности цементных частиц мономолекулярные гидрофильные пленки. Они способствуют более полному смачиванию цемента, устраняют сцепление частичек вяжущего, препятствуют образованию флоккул. К недостаткам данного пластификатора относят замедление сроков схватывания вяжущего и снижение прочности в ранние сроки твердения. Его воздухововлекающее действие увеличивает пористость цементного камня, что тоже снижает прочностные характеристики.

Для уменьшения отрицательного действия ЛСТ его модифицируют, меняя химическое строение и коллоидную структуру. Модификация триэтаноламином (ЛСТМ-1) усиливает интенсифицирующее действие добавки при помоле с сохранением пластифицирующих свойств. Обработка ЛСТ модифицированной водорастворимой мочевиноформальдегидной смолой (ЛСТМ-2) снижает адсорбцию на кальциевых активных центрах клинкерных зерен. Введение ЛСТМ-2 в дозировке 0,12–0,20 % не замедляет гидратацию вяжущего с сохранением пластифицирующего действия на цементное тесто и интенсифицирующего на размол. При этом цемент можно измельчать до удельной поверхности 400–500 м²/кг без агрегатирования частиц и с получением большого количества — до 65–75 % — зерен средних фракций, обеспечивающих цементу высокий рост прочности в возрасте 28 сут. Применяют ЛСТМ в виде 25 % водного раствора [20, с. 244].

Раствор из смеси пластифицированного цемента с песком состава 1 : 3 и В/Ц = 0,4 должен обладать такой пластичностью, при которой распływ конуса на встряхивающем столике был бы не менее 125 мм. На обычном портландцементе при тех же условиях данный показатель обычно не превышает 106–115 мм. Пластифицирующее действие различных добавок на портландцемент возможно также устанавливать

и при распыле 105–110 мм, но при пониженном водоцементном отношении, что дает возможность оценивать влияние добавки на прочностные свойства вяжущего.

Специфика действия органических ПАВ на растворы и бетоны требует точного соблюдения правил их введения в состав цемента и строгого контроля за применением. Особое значение имеет установление оптимальной дозировки добавки и точное ее соблюдение в процессе производства.

Если добавка прибывает на завод в виде концентрата, то ее сливают для хранения в цистерны или резервуары, защищенные от влаги. Порошкообразные материалы хранят в сухих закрытых складах.

Пластифицирующие добавки вводят при помоле с помощью дозирующих устройств. Для придания жидкому концентрату необходимой текучести его разбавляют водой до плотности 1 190–1 200 кг/м³. Дозировку подобной добавки устанавливают после разведения. Порошкообразные добавки перед применением просеивают через сито с отверстиями 5 мм, что обеспечивает надежность работы дозатора. Дозировку контролируют не менее трех раз в смену путем подачи цемента в течение 15–20 с в специально подготовленную тару с последующим взвешиванием пробы. Количество подаваемой за минуту добавки измеряется, а ее содержание вычисляют как среднее из двух повторных операций.

Среднесменная дозировка добавки проверяется по ее общему расходу на питателе мельницы в течение смены и количеству выработанного за этот период цемента. При прекращении подачи в мельницу клинкера необходимо сразу прекратить подачу добавки.

Установленная в лабораторных условиях оптимальная дозировка проверяется на производстве путем помола цемента в течение одной смены. Расчет подаваемого количества добавки производят по формуле:

$$P_{\text{доб}} = \frac{167 \cdot P_{\text{м}} \cdot d}{c}, \quad (5)$$

где $P_{\text{доб}}$ — количество подаваемой добавки, л/мин; $P_{\text{м}}$ — производительность мельницы, т/час; d — дозировка на сухое вещество, % от массы цемента; c — концентрация раствора, кг/м³.

Отбор проб должен производиться не реже чем один раз в час. Кроме обычных испытаний, проверяют на пластичность цементно-песчаные растворы на данном вяжущем.

Как говорилось выше, у пластифицированных цементов с повышенным содержанием трехкальциевого алюмината наблюдается сокращение сроков схватывания. Чтобы избежать этого, необходимо увеличивать количество вводимого в мельницу гипса.

Необходимо понимать, что на каждом заводе существуют свои нюансы производства пластифицированного портландцемента. Связано это с видом применяемых дозаторов добавки, особенностью их конструкции, с тем, в каком состоянии добавка поступает на завод и рядом других причин. Именно поэтому цемент, изготовленный на предприятиях в разных странах и даже регионах, может отличаться друг от друга по некоторым своим свойствам.

6.1.3. Свойства пластифицированных цементов

Влияние ПАВ на свойства цемента определяется их адсорбцией преимущественно из водного раствора зернами вяжущего. При этом наибольшей адсорбцией обладает трехкальциевый алюминат, наименьшей — двухкальциевый силикат. Величина адсорбции полиминеральных цементов зависит от их удельной поверхности и способности пептизироваться под действием воды и добавки.

С физико-химической точки зрения цементное тесто можно рассматривать как концентрированную суспензию. При взаимодействии с водой зерна цемента, пептизируясь, выделяют коллоидную фракцию, частицы которой, сцепляясь друг с другом, образуют ячеистую структуру, своеобразный каркас, который удерживает большой объем дисперсной среды — воды. Так как цементное тесто представляет собой структурированную дисперсную систему, оно обладает определенными механическими свойствами — упругостью, вязкостью, пластичностью, структурной прочностью. Данные свойства определяются молекулярными силами сцепления между элементами структуры, взаимодействием их с дисперсной средой и степенью развития структуры во всем объеме системы.

Основной характеристикой суспензии является ее агрегативная устойчивость, зависящая, при прочих равных условиях, от концентрации. В цементных суспензиях наблюдается седиментация флокулированных цементных частиц, приводящая к образованию осадка, самоуплотнение которого протекает очень медленно. Устойчивость цементных суспензий при введении в них гидрофильных ПАВ повы-

шается и тем больше, чем выше количество добавки. Она создает коллоидно-адсорбционные слои на частичках цемента, вследствие чего флокуляция уменьшается, что приводит к замедлению седиментации суспензии и уменьшению объема осадка (рис. 11) [18, с. 52].

При осаждении обычной нестабилизированной цементной суспензии ее частицы из-за значительных сил сцепления образуют различные «мостки», «арки» и другие каркасные коагуляционные структуры, делающие осадок рыхлым, увеличивающим его объем. В присутствии пластифицирующей добавки седиментация сопровождается более плотной упаковкой осадка (рис. 12). Кроме того, для седиментационного осадка нестабилизированной суспензии характерна сильная неравномерность структуры. Соотношение прочностей верхних и нижних слоев осадка составляет 3,8 для концентрированных и до 5,5 — менее концентрированных систем [18, с. 55]. В стабилизированных системах эта величина значительно уменьшается, что позволило применять их для закрепления песчаных водонасыщенных грунтов.

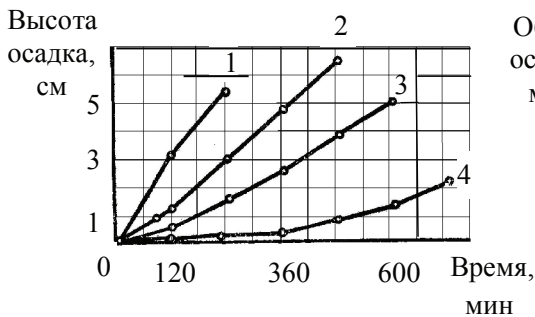


Рис. 11. Седиментационное уплотнение суспензии при концентрации лигносульфонатов, %: 0 (1); 0,05 (2); 0,10 (3); 0,15 (4) [18, с. 55]

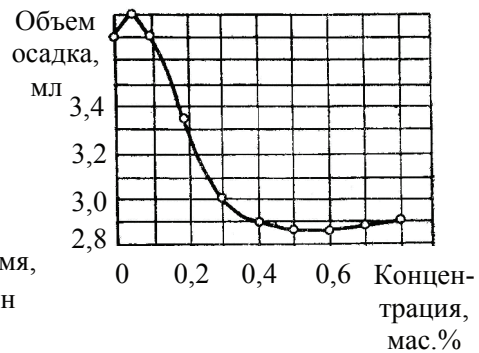


Рис. 12. Влияние концентрации добавки на объем осадка [18, с. 55]

Влияние пластификаторов на водоудерживающую способность цементных суспензий зависит от тонкости помола цемента. При наличии крупной фракции гидрофильные ПАВ вызывают стабилизацию частиц, облегчают их осаждение и позволяют получать более плотный осадок. Соответственно, грубоизмельченный пластифицированный цемент характеризуется низкой водоудерживающей способностью. У вяжущих с высоким содержанием тонких фракций при введении добав-

ки будет происходить усиленная пептизация агрегатов, что приведет к увеличению числа частиц в единице объема, усилению их коагуляционного структурообразования, а следовательно, к повышению водоудерживающей способности [18, с. 59].

Введение пластификатора в небольших количествах должно изменять показатели вязкости и предельного напряжения сдвига цементного теста. Но в данном случае большое значение имеет вид вяжущего вещества. Так, добавление 0,25 % ССБ к портландцементному тесту уменьшает эти характеристики на 56,3 и 33,5 % соответственно. У шлакопортландцементного теста эти значения снижаются на 71,9 и 62,4 %, а вот у теста на основе пуццоланового цемента вязкость повышается на 19,3, в то время как предельное напряжение сдвига уменьшается на 42,9 %.

Введение органических ПАВ оказывает влияние на свойства растворов и бетонных смесей: плотность, воздухосодержание, пластичность, водопотребность и транспортабельность. Пенообразующая способность добавок на основе кальциевых солей лигносульфоновых кислот в определенной степени сохраняется и при введении их в смеси растворов или бетонов. Их применение снижает плотность, соответственно, повышает, хоть и в меньшей степени, воздухосодержание. Они дают пену, устойчивость которой падает с повышением концентрации выше 0,9 г/л.

Влияние добавок на изменение плотности и воздухосодержания растворов и бетонных смесей зависит от ряда противоположных факторов:

- стабилизации зерен цемента в тесте, вызывающей его уплотнение и некоторое повышение плотности;
- адсорбции добавок на поверхности раздела фаз вода-воздух, стабилизирующей пену и эмульсию воздуха в водной среде, повышающей воздухосодержание смесей и снижающей их плотность;
- пластифицирующего действия добавок и связанного с ним снижения водоцементного отношения, приводящего к увеличению содержания компонентов с большой плотностью.

Кроме того, гидравлические добавки и микронаполнители существенно изменяют структуру растворов и бетонных смесей. В этом случае введение гидрофильных ПАВ приводит к уплотнению растворов и бетонов, то есть к снижению воздухосодержания.

При условии получения растворов и бетонных смесей одинаковой пластичности введение гидрофильных ПАВ снижает их водоцементное

отношение. Это способствует получению растворов и бетонов с увеличенной плотностью, прочностью, морозостойкостью.

При производстве растворов или бетонов с одинаковыми значениями водоцементного отношения пластичность будет выше у тех смесей, в которых использовался пластифицированный цемент. А это значит, что в данном случае можно либо снизить расход вяжущего на 5–10 %, что приведет к снижению себестоимости, либо оставить его как у обычных смесей, тем самым повысив прочность затвердевшего раствора или бетона.

Введение пластификаторов отрицательно сказывается на скорости твердения, особенно в начальные сроки. Однако к 28 сут прочность обычных и пластифицированных цементов одинакова. Снижение сроков схватывания в начальный период усложняет применение последних в производстве бетонов и железобетонов. Выходом из данной ситуации считается введение в цементы, кроме пластифицирующей добавки, еще и ускорителей твердения — CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и ряда других.

Влияние гидрофильных добавок на процесс твердения зависит от ряда факторов: изменение водопотребности, пептизирующего, адсорбционного и воздухововлекающего действия добавок. В результате адсорбционного модифицирования происходит измельчение кристалликов гидратных новообразований, следовательно, увеличение их количества, что приводит к увеличению прочности затвердевшего цементного камня, повышению его стойкости к агрессивному действию внешней среды, увеличению морозостойкости и водонепроницаемости.

Применение гидрофильной добавки уменьшает расход воды затворения в бетонных смесях на 15–20 л/м³, при сохранении той же подвижности. Таким образом, получается, что бетон изготавливается как бы на цементе более высокого класса. При применении смешанных цементов, содержащих до 20 % микронаполнителей, добавки могут уменьшать расход воды на 15–40 л/м³ при той же подвижности [18, с. 82].

Поскольку гидрофильные добавки повышают агрегативную устойчивость, а следовательно, и стойкость по отношению к расслоению, снижают водоцементное отношение бетонных и растворных смесей, то очевидно, что использование пластифицированных цементов позволяет увеличить однородность и транспортабельность таких смесей.

Кроме того, при хранении обычные цементы теряют до 20 % своей активности, особенно это касается вяжущих, показывающих высокую прочность. Считается, что в первый месяц хранения навалом они теряют 8–10 % активности, а при транспортировке водным путем еще больше. Происходит это вследствие поглощения цементами влаги из воздуха. Пластифицирующие добавки создают на поверхности зерен вяжущего адсорбционные слои, замедляющие не только гидратацию, но и карбонизацию частичек вяжущего. Добавки гидрофильных ПАВ понижают сорбцию водяного пара, повышают сыпучесть цемента при хранении его в воздушно-влажных условиях. Потеря активности пластифицированного вяжущего при его транспортировке и хранении меньше, чем у обычного цемента.

К пластифицированным цементам относят и вяжущее низкой водопотребности (ВНВ). Его производят совместным помолом клинкера, гипса и минеральных добавок в присутствии порошкообразных суперпластификаторов, которые более эффективны по своим свойствам, чем ЛСТМ. В результате подобного измельчения прочность вяжущего увеличивается примерно в два раза, нормальная густота снижается на 15–18 % без изменения сроков схватывания [20, с. 245].

По химическому составу суперпластификаторы делят на четыре группы:

- водорастворимые сульфонированные меламинаформальдегидные смолы (МФС) и комплексные добавки на их основе: 10–03, НИЛ-10, МКФ-АР, КМ-30;
- продукты конденсации нафталиносulьфокислот с формальдегидом (НСФ) и комплексные добавки на их основе: 40–03, Н-1, С-3;
- очищенные или модифицированные лигносульфонаты и добавки на их основе: ХДСК, ЛСТМ-2;
- прочие суперпластификаторы — полигидроксильные высшие карбоновые кислоты; водорастворимые олигомеры акрилатного ряда, алкиларилсульфонаты, сульфированные поликислоты, олигомеры эфиров сульфоновой кислоты и ряд других.

По пластифицирующему действию добавки подразделяются на четыре класса в зависимости от осадки конуса бетонной смеси без снижения прочности бетона и снижения его водопотребности при постоянной подвижности бетонной смеси (табл. 18).

Суперпластификаторы сильно снижают водоцементное отношение при заданной подвижности. Это позволяет резко увеличить прочность

цементного камня. Соответственно, оказалось эффективной замена в цементе части энергоемкого и дорогого клинкера менее активными или инертными материалами — металлургическими шлаками, золой-уносом, песком, отсевом. Так, вяжущее, содержащее всего 30 % клинкера, показывает прочность на сжатие 40–50 МПа, 50 % — 60. При использовании ВНВ со 100 % клинкера прочность бетона уже через 8 ч нормального твердения 20–25 МПа, что позволяет существенно снизить продолжительность тепловлажностной обработки бетонных изделий или полностью ее исключить.

Таблица 18

Классификация добавок по пластифицирующему действию [20, с. 246]

Категория	Группа	Эффективность действия	
		увеличение осадки конуса, см	уменьшение водопотребности равноподвижных смесей, %, не менее
1	Суперпластификатор	от 2–3 до 20 и более	20
2	Сильный пластификатор	от 2–3 до 14–20	10
3	Средний пластификатор	от 2–3 до 8–14	5
4	Слабый пластификатор	от 2–3 до 6–8	менее 5

При производстве ВНВ в нашей стране в основном применяют суперпластификаторы С-3 или Н-1 в дозировке 1,0–1,2 %. Для помола такого вяжущего используют сепараторные мельницы и обеспечивают точное дозирование добавки, поскольку даже ее незначительное отклонение существенно снижает качество вяжущего. При недостаточной концентрации падает прочность, при избыточной — удлиняются сроки схватывания и снижается интенсивность набора прочности [20, с. 246].

6.2. Гидрофобный цемент

Гидрофобный цемент был создан в нашей стране в середине XX в. М. И. Хигеровичем, Б. Г. Скрамтаевым и их коллегами. Он выпускается нашей промышленностью с 1950 г. Его производство за рубежом стало возможным, только благодаря опыту, накопленному в нашей стране.

Гидрофобные цементы после затворения водой обладают повышенным воздухововлечением. Это дало основание считать ряд гидрофобных органических добавок воздухововлекающими, однако нет единого мнения о том, какие гидрофобизирующие ПАВ следует к ним относить. Иногда воздухововлекающими считают добавки со слабым гидрофобизирующим действием, однако это не совсем корректно, поскольку нет разницы в действии гидрофобных добавок после затворения вяжущего.

В качестве гидрофобных добавок используют мылонафт, асидол, асидол-мылонафт, сырое сульфатное мыло, таловое масло, торфяную смолу, полукоксовую смолу, «фузы» — отходы рыбной промышленности, окисленные минеральные масла, пальмитаты, каменноугольный деготь, кислый нефтяной гудрон, битуминозные сланцы, асфальтовые породы, кремнийорганические соединения. Мылонафт — натриевые мыла нерастворимых в воде органических кислот, извлекаемых из отходов щелочной очистки керосиновых и соляровых дистиллятов нефти. Асидол — густая жидкость, смесь нефтяных кислот, извлекаемых из щелочных отходов, образующихся при очистке масел и соляровых дистиллятов нефти. Асидол-мылонафт — мазеобразное вещество, смесь свободных, не растворимых в воде органических кислот, также извлекаемых из отходов щелочной очистки керосиновых и соляровых дистиллятов нефти, но с их натриевыми солями. Сырое сульфатное мыло — жидкость пенистого слоя, образующаяся при щелочной варке целлюлозы. По внешнему виду — темноокрашенный продукт с неприятным запахом. Оно представляет смесь нейтрализованных щелочью смоляных и жирных кислот. В его состав входят линолевая и в небольших количествах олеиновая и пальмитиновая кислоты. Жирные кислоты и смолы древесины, реагируя в процессе варки со щелочью, образуют соответствующие мыла, остающиеся в растворенном виде в щелоке. Таловое масло — продукт переработки сырого сульфатного мыла, состоящий в основном из жирных и смоляных кислот [18, с. 129].

Кремнийорганические вещества, наиболее часто применяемые в качестве добавки, следующие. Метилсиликонат натрия (ГКЖ-10) и этилсиликонат натрия (ГКЖ-11) — отходы производства других кремнийорганических соединений. Полиэтилгидросилоксан (ГКЖ-94) представляет собой бесцветную или слабо-желтую жидкость, содержащую 1,30–1,42 % активного водорода с плотностью 995–1003 кг/м³, которая поступает потребителям в виде водной эмульсии [7, с. 349].

ГКЖ-94 легко растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах типа бензола, толуола, уайт-спирита, бензина, четыреххлористого углерода и дихлорэтана, не растворяется в низших спиртах, не смешивается с водой, но образует водные эмульсии; коррозионно неактивна, не выделяет вредных паров или газов, практически является универсальным водоотталкивающим препаратом.

На сегодняшний день химическая промышленность представляет более совершенные гидрофобизирующие добавки на основе силанов и силан-силоксанов. Перечислить их все невозможно, поскольку одно и то же вещество может производиться различными фирмами под разными торговыми марками.

6.2.1. Физико-химические основы действия гидрофобизирующих добавок

Теоретической основой получения гидрофобного цемента являются два основных положения, выдвинутых П. А. Ребиндером и коллегами:

- о гидрофобизации твердых поверхностей в результате ориентированной адсорбции ПАВ, полярные группы которых химически взаимодействуют с поверхностью твердого тела;

- об адсорбционном понижении твердости и облегчении процессов диспергирования твердых тел под влиянием адсорбции ПАВ из внешней среды [18, с. 127].

Получение гидрофобного цемента основано на образовании хемосорбционных пленок, возникающих на поверхности цементных зерен в результате взаимодействия гидрофобизирующих добавок со свободным гидроксидом кальция, выделяющимся в результате реакций гидратации цемента. При этом необходимо понимать, что при производстве подобных цементов должны использоваться не гидрофобные, а гидрофобизирующие добавки, поскольку первые, такие как парафин, стеариновая кислота или кальциевые соли высших жирных кислот не реагируют с цементом при затворении, а остаются в нем в виде механических примесей. Вторые сами по себе не гидрофобны, но образуют гидрофобные вещества в результате химического взаимодействия с цементом. Применение именно гидрофобизирующих добавок является первым принципиальным условием при производстве гидрофобного цемента. Выше перечисленные вещества, такие как мылонафт, асидол и остальные, содержат крупные асимметрично-полярные мо-

лекулы. Они способны при адсорбции на гидрофильной поверхности и взаимодействии с ионами кальция или магния ориентироваться в определенном порядке. Молекулы как бы прилипают своими полярными «головками» к гидрофильному телу, при этом их углеводородные радикалы обращены наружу [21, с. 9].

Адсорбционные слои, составленные из таких молекул, образуют своеобразный защитный часток кол почти на каждом отдельном цементном зерне, защищая его от воды. В результате гидрофобные цементы при правильном выборе добавки не смачиваются водой, малогигроскопичны, способны длительное время храниться даже во влажных условиях.

Однако несмачиваемость данных вяжущих не должна препятствовать изготовлению на их основе растворных и бетонных смесей обычными методами. Для этого необходимо, чтобы гидрофобная оболочка не была сплошной и легко нарушалась в процессе изготовления смеси. Студентам из курса физической химии известно, что за меру смачивания принимают косинус краевого угла, образуемого жидкой поверхностью раздела и твердой фазой. Если $B = \cos\Theta > 0$, то твердая фаза гидрофильна, если $B = \cos\Theta < 0$ — гидрофобна. Абсолютные значения такого краевого угла у некоторых гидрофобных цементов оказываются больше, чем у парафина, который считается абсолютно гидрофобным телом. Таким образом, несмотря на различие количественных значений данного показателя, общее представление об образовании защитных пленок сводится к следующему: толщина защитного слоя очень маленькая. Если его считать мономолекулярным, то при длине молекулы олеиновой кислоты (одной из лучших гидрофобизирующих добавок) $1,1 \cdot 10^{-7}$ см и среднем диаметре цементных зерен в $5 \cdot 10^{-3}$ см отношение толщины пленки к величине зерна составит $0,2 \cdot 10^{-4}$ см. Примерно во столько раз высота спички меньше высоты 25-этажного здания. Гидрофобные оболочки изолируют цементные зерна от проникновения капельножидкой воды, однако через них могут проходить в ограниченном количестве водяные пары и углекислый газ. При 3–6 месячном хранении в атмосфере насыщенного водяного пара гидрофобные цементы увеличивают свой вес на 2,5–3,5, обычные — на 6–14 %. При этом содержание CO_2 в них выражается сотыми долями процента, в то время как у общестроительных цементов он в 8–12 раз больше. Соответственно, защитные оболочки не являются сплошными, а имеют прерывистое «сетчатое», или «мозаичное», строение. Аналогом подобного слоя может служить сетка, покрытая пара-

фином. Вода в капельножидком состоянии через нее пройти не может, так как ее краевой угол более 90° , а пары воды и углекислый газ проходят [21, с. 51].

Достаточно незначительных нарушений целостности гидрофобной пленки, чтобы началась гидратация цемента. Последнее влечет за собой быстрое обнажение новых гидрофильных (цементных) поверхностей и их смачивание водой. Происходящие при этом процессы развития и углубления макро- и микрорельефа поверхности зерен содействуют растеканию воды и ее взаимодействию с вяжущим материалом. Шероховатость поверхности всегда уменьшает угол, под которым лежащая на твердом теле капля прикасается к его поверхности. Краевой угол на поверхности, испещренной углублениями, может дойти до нуля. Зерно гидрофобного цемента, реагируя с водой в объеме, раскрывается по множеству плоскостей, и при этом изолирующая оболочка теряет свое значение.

В период изготовления растворной или бетонной смеси об используемом гидрофобном цементе уже нельзя говорить как о гидрофобном порошке, поскольку он становится гидрофильным. Зерна обычного цемента слипаются при первом соприкосновении с водой, но оболочки, имеющиеся не зернах гидрофобного цемента, предотвращают подобное агрегирование, поэтому при переходе в рабочее состояние такой цемент лучше смачивается водой, чем обычный. Отсюда вторым принципиальным условием получения гидрофобного цемента является строение гидрофобной оболочки, при котором вяжущее, затворенное водой, способно реагировать с ней как обычный цемент. Специфическое строение оболочки не в последнюю очередь достигается применением именно гидрофобизирующих добавок, а не гидрофобных. Кроме того, при перемешивании гидрофобного цемента с водой в присутствии крупного и мелкого заполнителя адсорбционные слои, обволакивающие цементные зерна, сдираются и цемент образует однородную нормально твердеющую массу с повышенной пластичностью, которую обеспечивают содранные пленки. Заполнители в этом случае играют роль абразивного вещества. Гидрофобные вещества, введенные с цементом в растворы или бетоны, сохраняются при твердении. Вследствие этого затвердевшие растворы или бетоны на гидрофобном цементе обладают меньшим капиллярным подсосом, повышенной водонепроницаемостью и морозостойкостью, пониженным водопоглощением.

Третьим условием получения гидрофобных цементов иногда считается использование только таких добавок, которые исключают возможность большого воздухововлечения при производстве растворных и бетонных смесей. Связано это с тем, что пластификация, а соответственно, повышение морозостойкости цементных систем, изготовленных на основе гидрофобного вяжущего, по мнению М. И. Хигеровича, может достигаться независимо от присутствия пузырьков воздуха [21, с. 11]. Поэтому в производстве гидрофобных цементов применяют добавки, которые в результате реакции с цементом образуют вещества с малой поверхностной активностью, не способные быть сильными микропенообразователями. Для производства подобного цемента лучше всего подходят жирные кислоты или содержащие их промышленные отходы, которые при нормальной температуре имеют жидкую или вязкую консистенцию, причем гидрофобизирующее действие оказывают те вещества, которые будут содержать в своем составе не менее 16 атомов углерода.

Жирные кислоты и их водорастворимые соли реагируют с оксидом кальция размалываемого цемента. Для нейтрализации таких кислот и для обменных реакций с их солями требуются сотые доли CaO от массы цемента. Это означает, что гидрофобизирующие добавки могут взаимодействовать с клинкером любого минерального состава. Получаемые в результате реакций кальциевые (металлические) мыла, образующиеся при недостатке воды или в безводной среде, как это происходит при получении цементов, могут иметь несколько иной характер, чем полученные в присутствии воды. Однако с определенным приближением можно считать, что они обладают одинаковыми свойствами. Они не смачиваются водой и имеют белый цвет. Последнее приводит к тому, что гидрофобный цемент светлее обычного. Кальциевые мыла в воде не набухают, а значит не образуют гидрогелей. Только при сильном разбавлении значительная часть таких мыл становится коллоидно-растворимой. В таком состоянии они способны понижать поверхностное натяжение воды.

6.2.2. Особенности производства гидрофобных цементов

Технологически производство гидрофобного цемента ничем не отличается от производства пластифицированного. Как и в случае с последним, гидрофобизирующая добавка подается в цементную шаровую мельницу. По действующим стандартам ее количество не должно

превышать 0,2 % от массы цемента [19, с. 6]. Однако дозировка зависит от вида выпускаемого вяжущего. При производстве шлакопортланд-цемента или пуццоланового цемента ее нужно увеличивать. Связано это с тем, что диатомит, доменный гранулированный шлак и подобные им материалы обладают сильно развитой поверхностью, способной энергично адсорбировать металлические мыла и их соли.

Гидрофобизирующие добавки поступают на заводы в жидком виде, за исключением мылонафта, который может поставляться в пастообразном состоянии. В этом случае его перед применением необходимо разбавить водой или паром до плотности 1050–1100 кг/м³.

При размоле гидрофобных цементов необходимо следить за температурой внутри цементной мельницы и не допускать ее подъема выше 150 °С, так как иначе добавка может начать выгорать. Если необходимо, следует изменить шаровую загрузку мельницы.

Иногда гидрофобизирующие добавки вводят не для получения гидрофобного цемента, а для интенсификации размола (рис. 13). Так, при введении 0,10–0,13 % мылонафта достигается интенсификация помола, но подобный цемент невозможно причислить к гидрофобным. Таким образом, в зависимости от количества добавки можно получать соответствующие разветвления технологических эффектов.

Иногда высказываются мнения, что введение гидрофобизирующих ПАВ непосредственно в бетонные или растворные смеси с водой затворения дает возможность изменять их дозировку в зависимости от состава бетона или раствора. Соответственно, этот способ должен считаться более гибким, чем использование вяжущих с ПАВ. Однако такое мнение нельзя считать правильным по ряду причин. Взаимодействие добавок с компонентами бетонной или растворной смеси происходит на границе фаз. Удельная поверхность цемента, расходуемого на приготовление 1 м³ бетона, ориентировочно в среднем можно принять равной 100 тыс. м², а заполнителей — примерно 4 тыс. м². Гидрофобизирующие ПАВ адсорбируются в первую очередь клинкерными минералами, а не заполнителями. К тому же следует учитывать, что при перемешивании бетона или раствора будут непрерывно обнажаться новые поверхности цемента, а величина поверхности зерен заполнителей останется неизменной. Соответственно, суммарная активность поверхности частиц цемента в бетонной или растворной смеси во много раз больше, чем заполнителя. Поэтому даже незначительные изменения расхода песка и щебня меньше влияют на дози-

ровку добавки, чем дисперсность и минеральный состав цемента. Так как оптимальное количество добавки определяется преимущественно особенностями данного цемента, то корректировать дозировку добавки удобнее на цементном заводе, а не при изготовлении бетонных или растворных смесей. Кроме того, введение гидрофобизирующих ПАВ при помоле клинкера дает возможность наиболее полно использовать ее на всех этапах цементно-бетонной технологии: интенсификация помола цемента, предотвращение потери его активности при хранении, пластификация и повышение долговечности бетонов или растворов.

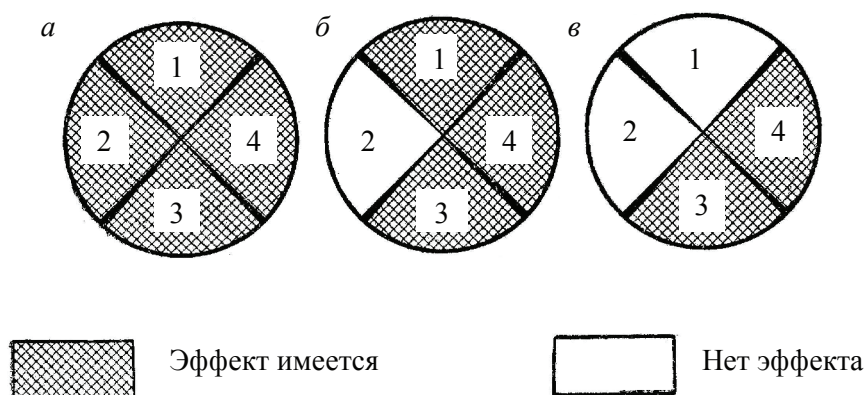


Рис. 13. Технологические эффекты при гидрофобизации цементов с добавлением мылонафта, мас. %:

0,15–0,30 (*а*); 0,10–0,13 (*б*); 0,06–0,08 (*в*); интенсификация помола (1); сохранение активности (2); пластифицирующее действие на растворы и бетоны (3); повышение стойкости растворов и бетонов (4) [21, с. 23]

6.2.3. Свойства гидрофобных цементов

Гидрофобный цемент не должен впитывать воду в течение 5 мин с момента нанесения капли на поверхность порошка. Обычный портландцемент впитывает воду за 1–2 с.

Образование адсорбционных гидрофобных пленок на зернах цемента предохраняет его от поверхностной гидратации при хранении и транспортировании, поэтому гидрофобные цементы меньше слеживаются и теряют свою активность.

Способность тела поглощать влагу из воздуха называется гигроскопичностью. По отношению к цементу данный термин не совсем верен, поскольку под ним понимают поглощение водяного пара без химического взаимодействия. Понятие о гигроскопической влажности основывается на представлении об определенной влажности материала в тонком слое, при которой давление пара над поверхностью начинает уменьшаться по сравнению с давлением пара над чистой жидкостью. Представление о гигроскопическом увлажнении заставляет считать такой процесс обратимым. Однако при действии водяных паров на цемент возникает и необратимое химическое взаимодействие.

Поглощение водяного пара цементом — сложный процесс, поскольку здесь происходит не только адсорбция влаги в чистом виде, но и капиллярная конденсация, и химическое взаимодействие с цементом. В результате гидролиза и гидратации клинкерных минералов возникают новообразования, гигроскопичность которых имеет другое значение, нежели у не прореагировавших частиц цемента. Процесс поглощения водяных паров из воздуха и взаимодействие их с цементом состоят из нескольких фаз.

Первая фаза — сорбция паров воды водорастворимыми составляющими цемента. При этом на поверхности цемента образуется слой насыщенного водного раствора, давление паров которого обычно меньше, чем давление паров воды окружающей среды и находящейся в промежутках между зернами цемента. На динамику гигроскопического поглощения влаги оказывают влияния многие факторы: относительная влажность и температура воздуха, температура вяжущего, его удельная поверхность, степень уплотнения и химико-минеральный состав цемента, скорость диффузии водяного пара через неподвижные пленки воздуха, наличие конвекционных токов влажного воздуха.

Вторая фаза — капиллярная конденсация. Как только в капиллярах конденсируется жидкость, в них появляются мениски. Когда стенки капилляра смачиваются водой, то упругость пара над мениском меньше, чем над свободной поверхностью. Если стенки гидрофобны, то получается обратная зависимость. Вогнутость или выпуклость мениска жидкости в порах обычного цемента способствует или затрудняет конденсацию. По мере повышения давления пара в пространстве над гидрофобным сорбентом конденсация пара происходит все в более и более крупных порах. Максимальной величине сорбции, соответствующей насыщенному пару, отвечает заполнение жидкостью объема всех пор.

Третья фаза — химическое взаимодействие поглощенной влаги с цементом. Этот процесс достаточно длителен и в теории может продолжаться до полного расходования клинкерных минералов [20, с. 52]. Очевидно, что все три фазы накладываются одна на другую. Капиллярная конденсация неразрывно связана с адсорбцией пара, а от степени конденсации влаги зависит гидратация клинкерных минералов.

Гигроскопичность цементов с гидрофобизирующими добавками ниже, чем обычных общестроительных. Из данных рис. 14 видно, что общестроительный цемент за 80 сут хранения поглотил более 4 % влаги, в то время как гидрофобные с добавлением олеиновой кислоты, — всего 1, а с 0,2 асидол-мылонафта — 2 %, причем максимальное действие любой гидрофобизирующей добавки наблюдается в ранние сроки. В дальнейшем защитное действие адсорбированных слоев ослабевает. Увеличение количества добавки способствует снижению сорбции водяного пара [18, с. 136].

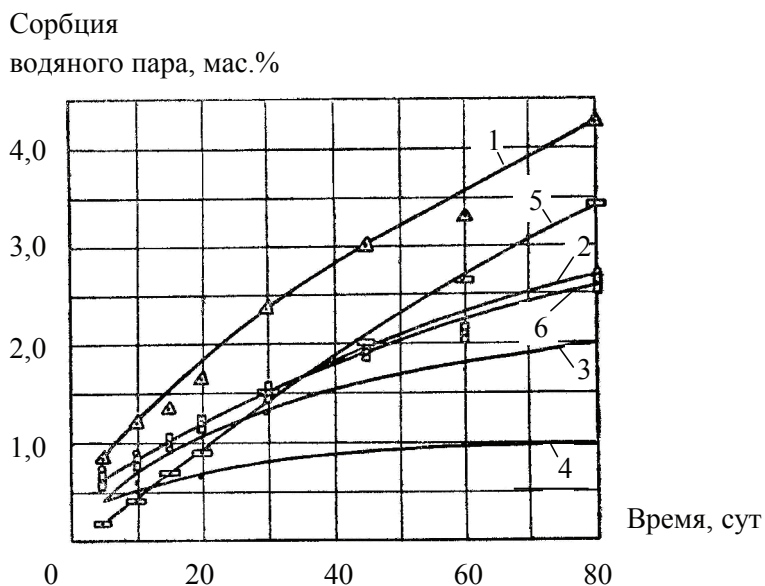


Рис. 14. Влияние органических ПАВ на сорбцию водяного пара цементом, мас. %:

без добавок (1); с 0,1 асидол-мылонафтом (2); 0,2 асидол-мылонафтом (3); 0,4 олеиновой кислоты (4); 0,1 термополимера (5); 0,1 асидол-мылонафта и 0,1 термополимера (6) [18, с. 134]

Гидрофобные цементы при длительном хранении в атмосфере с относительной влажностью 75 % практически не комкуются. В атмосфере, полностью насыщенной водяным паром, они слеживаются значительно меньше обычных (рис. 15). При длительном хранении сорбция водяного пара у гидрофобных цементов меньше примерно в два раза, а в короткие сроки — до 10 раз.

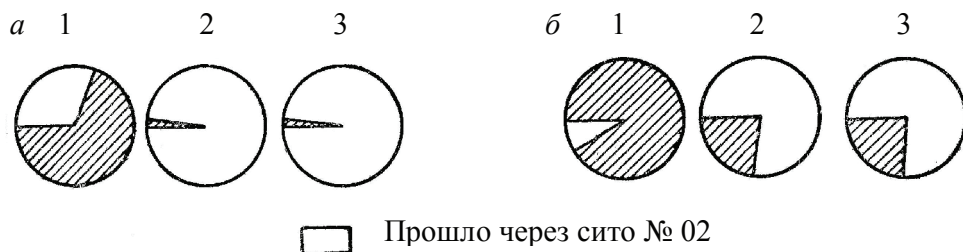


Рис. 15. Влияние гидрофобных добавок на сыпучесть цемента после 3,5 мес хранения, при влажности окружающей среды 75 (а) и 100 % (б), мас. %:

без добавки (1); 0,1 олеиновой кислоты (2); 0,2 мылонафта (3) [18, с. 136]

Гидрофобизирующие добавки являются адсорбционными понизителями твердости материалов. Они препятствуют налипанию частиц цемента на мелющие тела и слипанию их друг с другом, тем самым интенсифицируя процесс помола, что увеличивает производительность цементных мельниц. Гидрофобизирующие ПАВ являются более эффективными интенсификаторами помола, чем гидрофильные вещества.

Особенностью гидрофобных цементов является эффект автоактивации — самопроизвольного повышения их активности в процессе хранения. Активность вяжущего в результате может увеличиться на 5–10 %, хотя известны случаи увеличения и на 70 %, например, при применении в качестве добавки олеиновой кислоты [21, с. 64].

Соображения о возможности улучшения качества цемента при его хранении высказывал еще А. Р. Шуляченко. При этом он указывал на два процесса, происходящих в вяжущем, пока оно хранится на складе.

Первый из них — механический, заключается в распаде крупных частиц цемента на мелкие во время хранения. А. Р. Шуляченко объяснял это сжатием и расширением агрегированных крупинок при из-

менении температуры. Второй — химический, вызывается действием влаги и углекислого газа. Этот процесс ухудшает активность цемента, в отличие от первого. Как отмечал А. Р. Шуляченко, оба процесса могут идти как в клинкере, при его хранении на соответствующем складе, так и в размолотом цементе. Теоретические утверждения учебного представляют на сегодняшний день определенный интерес, а вот практические выводы устарели, так как в те времена цемент подвергали грубому размолу [21, с. 66].

При хранении тонкомолотых вяжущих веществ отрицательное влияние химического процесса не всегда перекрывается положительным влиянием механического. Более современные воззрения на автоактивацию сводятся к тому, что водяной пар и углекислый газ, проникая через защитную пленку внутрь цементных зерен, должны, по теории П. А. Ребиндера, адсорбироваться на внутренних поверхностях. Это вызывает расклинивающее действие, приводящее к развитию и углублению микротрещин. Наряду с этим в цементе идут также и химические процессы. Реакции взаимодействия водяного пара и углекислого газа с клинкерными минералами при автоактивации должны иметь локальный характер. В результате их протекания возникают местные механические напряжения, поскольку гидратация сопровождается набуханием клинкерных минералов, а карбонизация появляющейся в результате извести приводит к увеличению объема. Такое напряжение способствует развитию микротрещин по наиболее слабым зонам зерна [21, с. 67].

Иногда встречается мнение, что автоактивация — процесс, идущий без затраты работы извне. Однако необходимо понимать, что она является результатом прямого превращения адсорбционной и химической энергии в энергию разбухания, а также упругой деформации частичек цемента до их разрушения. Автоактивация, без сомнения, имеет не только теоретическое, но и практическое значение, поскольку благодаря этому эффекту в строительстве могут применять цемент, хранившийся на складе до 6–12 мес.

Водоудерживающая способность цементных суспензий, приготовленных на гидрофобных цементах, повышается. Причем с повышением дозировки водоудержание увеличивается. Это объясняется, по П. А. Ребиндеру, образованием коагуляционной структуры в результате гидрофобизации цемента. Наилучшей водоудерживающей способностью обладают добавки сырого сульфатного мыла и талово-

го масла. При их введении в размере 0,1 %, коэффициент водоотделения цементов понижается в 3,5 раза. Гидрофобизирующие добавки, снижая предельное напряжение сдвига цементного теста, повышают его пластическую вязкость, что положительно сказывается на удобоукладываемости растворных и бетонных смесей.

Гидрофобизирующие добавки повышают воздухосодержание цементных растворов на 2–4 %. Подобное увеличение приводит к повышению морозостойкости затвердевшего раствора или бетона без существенного снижения их прочностных характеристик. Воздухововлекающая способность гидрофобизирующих ПАВ сохраняется при введении в состав вяжущего вещества микронаполнителей и гидравлических добавок. Однако введение добавок изменяет структуру пористости затвердевших растворов и бетонов. Наличие гидрофобизирующих ПАВ уменьшает количество сквозных капилляров, а оставшиеся оказываются закупоренными минерализованными воздушными пузырьками, что уменьшает их степень заполнения водой. Увеличивается количество закрытых пор. Подобное изменение общей пористости с учетом определенной гидрофобизацией внутреннего порового пространства повышает долговечность сооружений, изготовленных на гидрофобном цементе.

Уменьшение капиллярного подсоса и водопоглощения при использовании гидрофобных цементов улучшает их декоративные свойства. Процессы образования солевых выцветов, появляющихся на наружных стенах каменных, кирпичных и бетонных сооружений, связаны с продвижением влаги по капиллярам. В результате растворения солей и обменных реакций между ними, а также из-за испарения воды в затвердевшем цементном камне постепенно увеличиваются концентрации гидроксидов металлов и легко растворимых солей. Последние движутся к поверхностям, с которых интенсивно испаряется вода. Через некоторое время на таких поверхностях образуются твердые налеты из водного раствора — выцветы или высолы. Вследствие гидрофобизации капилляров в затвердевших смесях на гидрофобных цементах интенсивность их появления снижается примерно в 10 раз [18, с. 157].

Пластичность растворов 1 : 3 на гидрофобном цементе при В/Ц = 0,5–0,6 повышается на 10–15 %. Добавки микронаполнителей и гидравлических ПАВ не снижают пластифицирующего действия гидрофобизирующих добавок. Это приводит к снижению водопотребно-

сти растворных или бетонных смесей. Так, для бетонных смесей водопотребность снижается примерно на 10 %, что позволяет снизить расход цемента в такой смеси на 8–12 %.

В растворных смесях при одинаковом расходе вяжущих веществ гидрофобизирующие добавки увеличивают коэффициент выхода раствора, значительно уменьшая водовязущее отношение, что приводит к увеличению прочностных показателей на 33–92 %. В бетонных смесях при одинаковой пластичности и расходе цемента прочность бетонов на гидрофобных цементах увеличивается на 28–40 % за счет снижения водоцементного отношения и более тонкого размола вяжущих. Если бетонные смеси изготавливать при одинаковом водоцементном отношении, то пластичность бетонов с добавкой гидрофобизирующих ПАВ возрастает в 1,8–2,0 раза.

Наращение прочности бетонов, изготовленных на гидрофобном цементе в длительные сроки как во влажной, так и сухой среде, не замедляется. Необходимо отметить, что эффективность применения таких вяжущих возрастает по мере отошения бетонов. При расходе на 1 м³ бетона 120–165 кг цемента экономия составляет 16–21 %. Однако достигается это в первую очередь за счет того, что гидрофобные цементы изначально имеют большую удельную поверхность. При одинаковой тонине помола общестроительного и гидрофобного цемента добавка снижает прочность затвердевшего бетона [18, с. 150].

Более длительное перемешивание бетонной смеси способствует дополнительному повышению пластичности. Так, изменение времени перемешивания в гравитационном смесителе емкостью 150 л с 3 до 10 мин приводит к увеличению пластичности, по осадке стандартного конуса, с 3 до 8,5 см. Это позволяет дополнительно сократить расход цемента на 1 м³ бетона на 25 кг. В растворах применение гидрофобного цемента позволяет исключить из их состава пластифицирующую добавку в виде извести или глины.

Пластифицирующее и воздухововлекающее действие гидрофобизирующих добавок улучшает рабочие характеристики растворных и бетонных смесей. Даже в жаркое время подобные смеси способны длительное время не расслаиваться и не загустевать. Они не теряют пластичности и не расслаиваются при перевозке на значительные расстояния.

Гидрофобные защитные пленки на зернах цемента при добавлении воды и интенсивном перемешивании, особенно при наличии зерен

мелкого заполнителя, сдвигаются, и цемент схватывается в нормальные сроки. Введение добавок выше 0,03—0,5 % немного замедляет начало и конец схватывания, причем замедляющее действие возрастает с увеличением дозировки. Однако это с избытком компенсируется другими положительными свойствами гидрофобных цементов. Некоторое замедление скорости твердения можно устранить вводом 0,5—1,0 % хлористого магния или сернистого алюминия. Для этой же цели разработаны многокомпонентные гидрофобно-пластифицирующие добавки, включающие органические вещества, ускоряющие процессы твердения.

В соответствии с классическими исследованиями А. А. Байкова, кинетика процесса схватывания может быть охарактеризована происходящим при этом тепловыделением, например по подъему температуры. Гидрофобизирующие добавки замедляют и уменьшают тепловыделение при гидратации цементов. Это позволяет использовать гидрофобные цементы в массивных и железобетонных сооружениях. Кроме того, величины усадки и набухания у бетонов на гидрофобных цементах значительно меньше, что позволяет использовать их в конструкциях, подверженных попеременному увлажнению и высыханию.

Морозостойкость бетонов, изготовленных на гидрофобном цементе, увеличивается. Причиной этого является увеличение закрытой пористости и гидрофобизация, способствующая уменьшению капиллярного подсоса, о чем говорилось выше. При замерзании бетона вода в нем продвигается от менее холодных внутренних к более холодным наружным частям сооружения вследствие разницы в упругости водяного пара. Подобная миграция вызывает оводнение пор в наружных частях сооружений, что приводит к уменьшению морозостойкости бетона. При гидрофобизации миграция воды значительно уменьшается. Повышению морозостойкости способствует также дополнительное вовлечение пузырьков воздуха, уменьшающее модуль упругости бетона и повышающее его деформативную способность.

Портландцементы с гидрофобизирующими добавками применяют при изготовлении бетонов для гидротехнического, дорожного, аэродромного строительства, а также в тех случаях, когда возможно наиболее эффективно использовать его специфические свойства. Рациональным считается применение гидрофобных цементов для облицовки и штукатурки зданий, поскольку это уменьшает опасность появления выцветов.

6.3. Вопросы для самоподготовки

1. Какой цемент называется пластифицированным?
2. Какой цемент называется гидрофобным?
3. Какие ПАВ используются для производства пластифицированных цементов?
4. Какие ПАВ используются для производства гидрофобных цементов?
5. Какие существуют условия получения гидрофобных цементов?
6. Каковы физико-химические основы действия гидрофильных добавок?
7. Перечислите физико-химические основы действия гидрофобных добавок.
8. Каковы основные особенности производства пластифицированных цементов?
9. Каковы основные особенности производства гидрофобных цементов?
10. Каковы основные свойства пластифицированных цементов?
11. Назовите основные свойства гидрофобных цементов.
12. Перечислите основные области применения пластифицированных и гидрофобных цементов.
13. Каково основное отличие гидрофобного цемента от общестроительного портландцемента?

7. ПУЦЦОЛАНОВЫЕ ЦЕМЕНТЫ

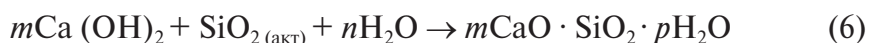
Активные минеральные добавки о Особенности производства и свойства пуццоланового цемента

Пуццолановыми цементами называются вяжущие, содержащие в своем составе активные минеральные добавки — пуццоланы. Эти добавки в присутствии воды при нормальной температуре способны связывать известь, образуя устойчивые нерастворимые соединения.

7.1. Активные минеральные добавки

Активными минеральными добавками (АМД) называют тонкоизмельченные природные или искусственные материалы, вводимые в известковые вяжущие или цементы с целью улучшения их свойств и придания специальных качеств. Природными считаются добавки, получаемые из магматических или осадочных пород. Они относятся к кислым добавкам. Среди искусственных существуют как кислые — глиниты, золы — так и основные — доменные или электротермофосфорные шлаки, белитовый (нефелиновый) шлак. В этой главе рассмотрены только кислые добавки.

Кислые добавки не способны твердеть самостоятельно, но в смеси с известью образуют вяжущие вещества, твердеющие в нормальных условиях. Это обуславливается их способностью взаимодействовать с гидроксидом кальция и давать водостойкие цементирующие новообразования — гидросиликаты кальция:



Первые добавки такого рода добывали в Италии недалеко от вулкана Везувий, возле местечка Пуццолане, поэтому они получили на-

звание пуццолановых, или пуццоланов, и их смеси с известью стали называть известково-пуццолановыми цементами. На сегодня известково-пуццолановыми вяжущими считают смесь воздушной извести с любыми кислыми природными или искусственными активными добавками. Исходя из этого кислые добавки получили еще одно название — гидравлические.

Введение кислых добавок в портландцемент способствует улучшению ряда его технических свойств: водостойкости, сульфатостойкости, снижению экзотермии. Выделяющийся при гидратации клинкерных минералов гидроксид кальция связывается такой добавкой, образуя малорастворимое соединение.

Искусственные АМД, содержащие в своем составе 30–50 % оксида кальция в виде силикатов, алюминатов или ферритов, способных к гидролизу и гидратации под действием активизаторов, относят к материалам со скрытыми гидравлическими свойствами. Это ДГШ и ряд других шлаков с высоким содержанием стекловидной фазы, по химическому составу отвечающей составу низкоосновных силикатов и алюминатов кальция.

Природными минеральными добавками осадочного происхождения являются диатомиты, трепелы, опоки и глиежи. Диатомит — рыхлая горная порода белого, желтоватого или светло-серого цвета, состоящая преимущественно из скопления микроскопических панцирей диатомитовых водорослей размером 2–7 мкм. Она содержит в своем составе до 70–98 % аморфного кремнезема (рис. 16, а). Порода обладает большой пористостью, малой плотностью, изоляционными и адсорбционными свойствами. Насыпная плотность в пределах 500–700 кг/м³; пористость — 80–90 %.

Трепел — осадочная порода, состоящая в основном из аморфного кремнезема с размером зерен 0,001–0,002 мм (рис. 16, б). В небольшом количестве содержатся глинистые вещества, зерна глауконита, кварца и полевого шпата. Трепел может быть рыхлым, пористым, мучнистым. В зависимости от примесей его цвет меняется от белого, светло-серого и светло-желтого до красного и черного. Плотность — 1820–1800 кг/м³, влажность — 38–43 %. Насыпная плотность — 800–1000 кг/м³, коэффициент разрыхления — 1,60. По мнению ряда исследователей, трепелы образовались из диатомитов в результате метаморфизации под влиянием различных геологических факторов, что привело к разрушению и растворению панцирей в воде и образованию шариков из вторичного кремнезема [7, с. 366].

По зерновому составу диатомиты и трепелы очень близки, поэтому иногда их не различают. Природная влажность зависит от глубины залегания и времени года. Осенью и зимой у этих пород она может достигать 30–50 %, снижаясь летом до 10–25. Искусственно высушенные диатомиты и трепелы в силу своей гигроскопичности при хранении в воздушной среде постепенно увлажняются до 5–10 % и более в зависимости от влажности воздуха. Основными месторождениями этих пород на Среднем Урале области являются:

- Потанинское месторождение трепела, расположенное в 16–18 км от г. Челябинска;
- Камышловское месторождение диатомитов, расположенное в районе г. Камышлова Свердловской области;
- Ирбитское месторождение диатомита, расположенное в районе г. Ирбита Свердловской области (табл. 19) [22, с. 193].

Диатомиты обоих вышеприведенных месторождений используются в производстве теплоизоляционных материалов и изделий заводами строительных материалов Свердловской области.

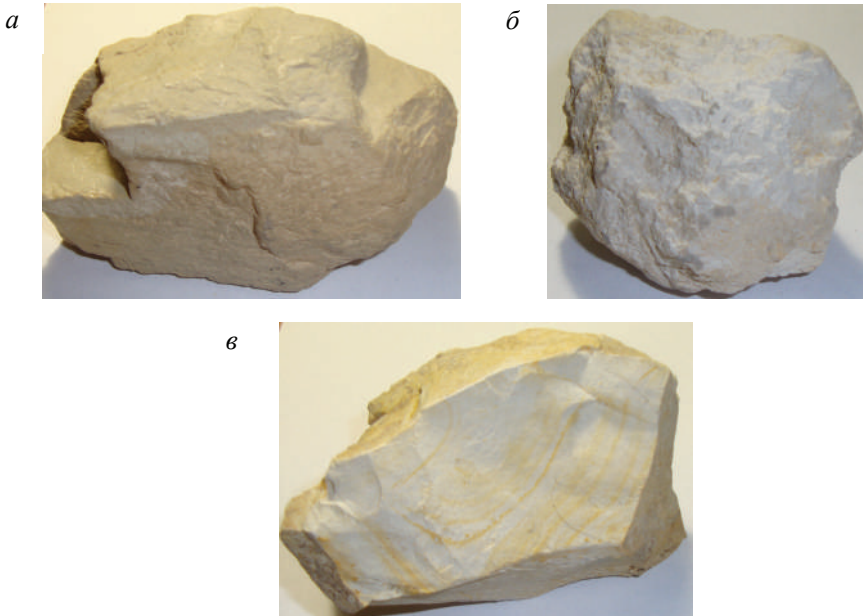


Рис. 16. Внешний вид природных минеральных добавок осадочного происхождения:
диатомит (а); трепел (б); опока (в)

Таблица 19

Химический состав трепелов и диатомитов, мас. % [22, с. 193]

Месторождение	$\Delta m_{\text{прк}}$	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Потанинское	7,50	76,16	7,52	4,10	1,05	0,75	1,23
Камышловское	4,90	76,80	3,60	6,60	1,30	0,70	—
Ирбитское	13,07	72,00	8,20	3,92	0,95	1,36	—

Опока — пористая, кремнистая, достаточно крепкая порода (см. рис. 16, в). Состоит, как и предыдущие, из аморфного кремнезема тонкозернистого строения, нередко с примесью кремниевых остатков организмов, мелких обломков кварца, полевых шпатов и глинистого вещества. Является более плотной разновидностью трепелов — 1900—2000 кг/м³ (табл. 20).

Таблица 20

Химический состав опоки, мас. %

№ п/п	$\Delta m_{\text{прк}}$	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1	5,52	85,66	3,76	1,77	1,17	0,84	0
2	7,30	84,70	4,00	1,40	1,21	0,77	0,21
3	4,88	87,69	4,54	1,63	0,94	0,51	0,21
4	7,81	53,80	9,35	4,17	14,23	3,29	0,64
5	3,83	80,86	7,85	3,15	2,82	1,23	0,11
6	4,63	86,50	4,37	2,23	1,13	1,25	0

Глиежи — продукт термометаморфизма глинистых и песчано-глинистых пород, проходившего при отсутствии воды. Они образуются в результате подземных пожаров на месторождениях угля. Иными словами, это «горелая» порода, получающаяся при термическом воздействии на межугольные прослойки глин. По своим свойствам они и подобны глинам, обожженным при 800—1000 °С. Основными районами распространения этой породы являются Кузбасс, Канско-Ачинский бассейн и угольные бассейны Средней Азии. Количество кремнекислоты в породе около 58—65 %, глинозема — 20—25, однако ее состав неоднороден, что необходимо учитывать при использовании. В ней может содержаться до 2—3 % угля. Плотность — 2400—2700 кг/м³, насыпная плотность — 1400—2500 кг/м³. Прочность на сжатие 20—60 МПа [7, с. 368].

Природные минеральные добавки вулканического происхождения: вулканические пеплы, туфы, пемзы, трассы. При извержении вулка-

нов из их жерла вытекает не только лава, но и выбрасывается большое количество раскаленных обломков горных пород разной величины и мельчайших пылевидных частиц лавы. Более крупные обломки остаются на склонах вулкана, мельчайшие частицы охлаждаются воздухом и осаждаются в виде вулканического пепла, который часто встречается в виде смеси пылевидных частиц размером менее 0,15 мм. Их количество достигает 60–60 % от общей массы породы.

Пепел в результате вторичных процессов может сохранять землисто-рыхлое строение, тогда его называют пуццоланом. В результате этих же процессов он может превращаться в пористую камневидную породу — вулканический туф с плотностью в пределах 1200–1500 кг/м³.

Сильно метаморфизированный вулканический туф, имеющий значительную прочность и плотность, называется трасс, а застывшая, сильно поризированная выделяющимися при охлаждении газами лава получила название пемзы (рис. 17).

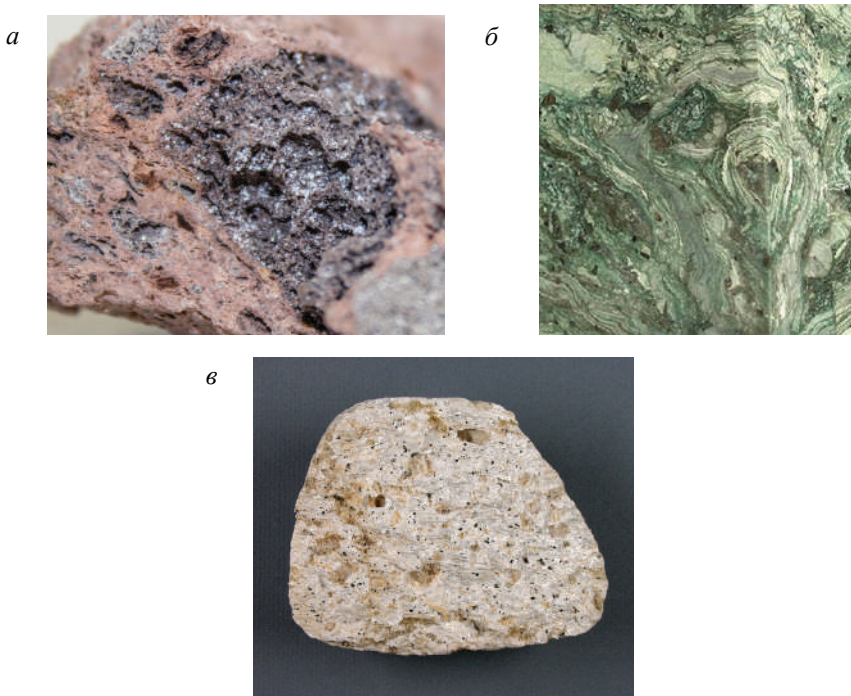


Рис. 17. Внешний вид природных минеральных добавок вулканического происхождения:

туф (а); трасс (б) [23]; пемза (в) [24]

Трассы имеют плотность в пределах 1800–2000 кг/м³, пемза — около 500. По химическому составу в этих породах преобладают кремнезем, до 50%, и глинозем — 10–15 (табл. 21). Их гидравлическая активность в значительной степени зависит от того, как быстро и полно были охлаждены частички пепла. Из-за быстрого охлаждения они имеют в основном стеклообразное состояние, обладают повышенной химической энергией. Основные месторождения вулканических пород в нашей стране находятся на Кавказе, Алтае и Дальнем Востоке. По размалываемости туфы относят к породам средней твердости, трассы — твердым.

Витрофиры — общее название порфировых пород, обладающих составом кварцевого порфира или ортофира и стекловатой основной массы.

Таблица 21

**Химический состав минеральных добавок
вулканического происхождения, мас. % [20, с. 278]**

Порода	$\Delta m_{\text{прк}}$	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
Трасс	11,80	71,40	11,10	1,40	2,80	—	—	3,90
Туф	1,30	72,90	14,00	2,30	1,80	1,30	0,80	5,50
Пепел	6,90	70,40	12,20	1,70	5,30	—	—	3,20

Порода плотная, почти полностью состоит из темного вулканического стекла.

Искусственные кислые минеральные добавки — вещества, полученные в результате специальной переработки ряда горных пород либо побочные продукты производства. К ним относят активные кремнеземистые отходы, обожженные глины: глинит, цемянку, пылевидные отходы производства керамзита и аглопорита, горелые породы, топливные золы и шлаки.

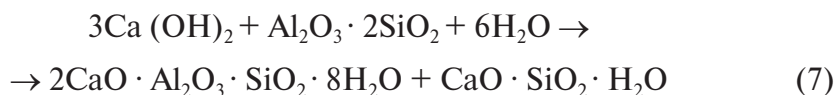
Кремнеземистые отходы получают в результате производства различных технических материалов. Сиштоф, или кремнегель, — отход производства сульфатов и хлоридов алюминия. В результате обработки дегидратированной глины серной или соляной кислотой растворяется ее глиноземная часть. Полученный продукт идет на дальнейшую переработку. Нерастворившийся кремнезем остается в виде твердой аморфной фазы, то есть в активном состоянии. Однако он имеет значительное колебание химического состава и часто содержит значи-

тельное количество серного ангидрида, что приводит к ограниченному применению в качестве добавки.

Высокоактивной кремнеземистой добавкой является пылевидный микрокремнезем — отход производства ферросилиция, плавленого кварца и циркония. По стандарту его применение в цементном производстве возможно, если содержание аморфного кремнезема в нем не менее 85 %, элементарного кремния — 0,4, потеря массы при прокаливании не более 4 [1, с. 5].

Отработанная формовочная земля (горелая земля, формовочная земля) — отход литейного производства машиностроительных и металлургических заводов, также обладает свойствами активной минеральной добавки. Однако изначальный состав формовочной массы может быть разнообразен из-за применяемых видов вяжущих веществ, что приводит к большому диапазону активности таких земель. Преимущество отхода — большие объемы выработки [20, с. 279].

Глинит — тонкий порошок, получаемый измельчением специально обожженной при 600–800 °С глины с повышенным содержанием каолинита. Обжиг ведут до возможно более полного превращения химически малоактивного каолинита в метакаолинит — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Последний обладает значительной активностью при взаимодействии с гидроксидом кальция и водой. В результате реакции образуются низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Возможно образование гидрогеленита:



Для каждой глины имеются свои оптимальные температуры обжига, выше и ниже которых химическая активность обожженного продукта снижается. Разновидностью глинитов являются горелые породы, получаемые при возгорании терриконов, однако они неоднородны по своим свойствам.

Цемянка — порошок, получаемый тонким измельчением боя кирпича, черепицы и других керамических изделий. Керамзит — искусственный пористый заполнитель для легких бетонов, получающийся вспучиванием при обжиге легкоплавких глин или глинистых сланцев. Аглопорит — искусственный заполнитель для бетонов в виде вспученных кусков, полученный путем обжига глинистых материалов при 1000–1200 °С, его изготавливают термической обработкой сырьевой

смеси из глинистых пород или отходов добычи, обогащения, сжигания угля (пустой породы, шлаков, золы и т. п.). Полученный после термообработки продукт дробят и рассеивают на фракции заданной крупности. Пылевидные частицы, образующиеся при обжиге керамзита и аглопорита, либо получаемые их измельчением, как и цемянки, обладают свойствами активных минеральных добавок [7, с. 369].

Топливные золы и шлаки — отходы от сжигания каменного и бурого угля, горючих сланцев и торфа. Шлаки — спекшийся кусковой материал с размером зерен более 0,3 мм. Зола — рыхлый дисперсный материал с размером зерен менее 0,3 мм (рис. 18). И те и другие — обожженные продукты, химический и минералогический состав которых зависит от месторождения угля, способов сжигания и шлакоудаления, типа сжигающих устройств. При жидком шлакоудалении получают гранулированный шлак, имеющий стеклообразное строение. В пылевидных золах и кусковых шлаках ряда ТЭС остается определенное количество несгоревшего угля, отрицательно влияющего на гидравлическую активность материалов.

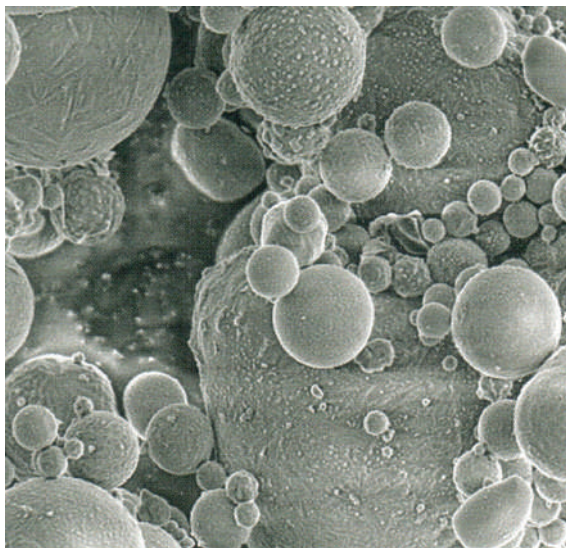


Рис. 18. Микроструктура золы-уноса каменного угля [25]

Фазовый состав зол-уносов разнообразен. В зависимости от химического состава и способов сжигания топлива они могут содержать дегидратированную глину, стекло, муллит, несгоревший углерод, оксид кальция, сульфаты, силикаты, алюминаты и алюмоферриты кальция.

Зола-унос образуется при сжигании пылевидного топлива и улавливается электрофильтрами. По дисперсионному составу она близка к цементу и не требует дополнительного размола, поэтому в настоящее время ее все шире применяют не только как АМД, но и как компонент сырьевой смеси для производства клинкера. Выход зол на ТЭС и котельных в нашей стране составляет десятки миллионов тонн ежегодно, а их утилизация не превышает 4% [20, с. 280]. Особый интерес представляют высококальциевые золы, получаемые при сжигании бурых углей некоторых месторождений и горючих сланцев. Они обладают самостоятельной гидравлической активностью и способностью твердеть.

Все топливные золы и шлаки можно разделить на четыре группы в зависимости от их состава:

- глинистые или сланцевато-глинистые шлаки и золы со значительным, но не преобладающим содержанием каолинитовых минералов и повышенным оксидом железа. Подобные отходы получаются при сжигании каменных углей и антрацитов;
- глинистые или сланцевато-глинистые шлаки и золы с преобладающим содержанием каолинитовых минералов и малым — железа. Это в основном отходы сжигания бурых углей, реже — каменных углей и антрацитов;
- карбонатные (мергелистые) шлаки и золы, в основном торфяные и сланцевые;
- сульфатные — золы сланцев и некоторые торфяные [7, с. 370].

К АМД с небольшим содержанием оксида кальция 2–5%, относят, за небольшим исключением, шлаки и золы первых двух групп, суммарное содержание кремнезема, глинозема и оксида железа в которых достигает 60–90%. Отходы оставшихся двух групп имеют в своем составе повышенное содержание оксида кальция до 10–20% и в ряде случаев представляют медленно твердеющие вяжущие вещества.

Плотность топливных шлаков и зол находится в пределах 2200–2800 кг/м³. Насыпная плотность шлаков — 700–1000, зол — 500–1000 кг/м³.

Активность минеральных добавок, то есть способность связывать гидроксид кальция в присутствии воды при обычных температурах, обусловлена содержанием в них веществ, находящихся в химически активной форме. Характер и интенсивность их взаимодействия с известью различны и зависят от того, каких химически активных веществ больше в той или иной добавке. Кислые активные минеральные

добавки условно по виду вещества, определяющего химическую активность и механизм связывания извести, делят на три группы:

- состоящие в основном из аморфного кремнезема — трепелы, диатомиты, опоки;
- богатые продуктами обжига глинистых веществ — глинисты, цемянки, горелые породы, топливные шлаки и золы;
- представляющие собой быстроохлажденную магму, в той или иной степени измененную вторичными процессами, со значительным содержанием силикатов и алюмосиликатов в стекловидном состоянии — вулканические пеплы, туфы, пемзы, трассы.

Активность добавок первой группы обусловлена высоким содержанием в них водного высокодисперсного кремнезема, она значительно возрастает с повышением тонкости помола, а значит зависит не только от вида кремнезема, но и его размеров. Происходит взаимодействие веществ с образованием при обычной температуре гидросиликатов кальция, в которых отношение CaO/SiO_2 может изменяться в пределах 0,8–1,5. Частицы водного кремнезема, содержащие в структуре группы $-\text{Si}-\text{OH}$, взаимодействуют с гидроксидом кальция, с образованием гидросиликата кальция, близкого по химическому составу к $(0,8-1)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CSH), рис. 19.



Рис. 19. Микроструктура фазы CSH [25]

Одновременно за счет разрыва связей —SiO—SiO— в тетраэдрах кремнезема вследствие гидролиза образуются новые группы —Si—O...H , которые обеспечивают дальнейшее течение реакции (6). Гидролизу способствует повышенная концентрация гидросиликатных ионов в результате растворения гидроксида кальция в воде. Гидросиликаты кальция образуются в виде гелевидных продуктов с размером первичных полукристаллических частиц $100\text{—}250\text{ \AA}$. Новообразования обычно имеют вид тонких волокон, пластинок или лепестков неправильной формы.

Одновременно активный глинозем, при условии его содержания в материале, взаимодействует с Ca(OH)_2 с образованием сначала метастабильных гексагональных двухкальциевого и четырехкальциевого гидроалюминатов или их смеси, в зависимости от концентрации извести в растворе. Полученные соединения с течением времени медленно переходят в устойчивый $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7, с. 372].

У трепелов, диатомитов и опок, особенно со значительным содержанием глинистых и песчаных примесей и пониженной активностью, после обжига при $600\text{—}800\text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается активность при взаимодействии с известью и водой. Это связано с тем, что после такой термической обработки глинистые вещества обезвоживаются до метакеолинита, который характеризуется повышенной реакционной способностью. Образование перечисленных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция обуславливает твердение смесей извести с трепелами, диатомитами или опоками.

Реакционная способность по отношению к извести обожженных глинистых пород также объясняется образованием при их термической обработке метакеолинита. Последний является аморфизированным веществом вследствие удаления из него гидратной воды. Взаимодействие $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с известью описывается реакцией (7). Обжиг глин при температурах $900\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$ снижает химическую активность метакеолина вследствие перестройки его кристаллической решетки с частичным отщеплением $\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$. При $1000\text{—}1200\text{ }^\circ\text{C}$ образуются малоактивные муллит и крестобалит, а при еще более высоких температурах — стекла соответствующего состава. Из-за этого материалы, получаемые при $900\text{—}1200\text{ }^\circ\text{C}$ — кирпичные и черепичные отходы, горелые породы, золы характеризуются пониженной активностью.

Исследование горелой породы — глиежа Кзыл-Кийских каменноугольных шахт в качестве АМД, проведенные в конце 1950-х годов в Уз-

бекской ССР, позволило сделать следующие выводы. Добавка до 15 % породы не отражается на прочностных свойствах цемента, как при испытании в трамбованных, так и пластичных растворах. Пуццолановый цемент с 30 % АМД твердеет медленнее исходного. В 28 сут он показывает 80–85 % прочности от контрольного, в более поздние сроки приобретает большую прочность на растяжение, чем исходное вяжущее. Такой пуццолановый портландцемент, выдерживает до 50 циклов замораживания-оттаивания. Вылеживание цемента в течение месяца приводит к значительному повышению прочности на сжатие в возрасте 28 сут и незначительному — в ранние сроки. Хранение в течение 3 мес приводит к понижению прочностных характеристик в ранние сроки, причем на сжатие в большей степени, чем на изгиб.

Добавка 50 % глиежа к портландцементу позволяет получать пуццолановые портландцементы с прочностью 20–40 МПа в зависимости от минерального состава исходного вяжущего. АМД выправляет качество цемента, характеризующегося непостоянством объема.

Наиболее полно свойства глиежа как АМД проявляются при тепловлажностной обработке пуццолановых портландцементов, поскольку ускоряется процесс взаимодействия добавки с известью. Это благоприятно сказывается на скорости твердения вяжущего: после непродолжительной пропарки и суточного твердения цемент приобретает прочность, сопоставимую с прочностными показателями быстротвердеющих цементов. Глиежи с содержанием активного глинозема 3,5 % не могут применяться при автоклавной обработке вяжущего. Добавление 1,5 % хлористого кальция значительно повышает начальную прочность пуццоланового цемента с глиежем [26, с. 101, 114, 127].

Кислые золы характеризуются пониженной гидравлической активностью. Только в условиях автоклавной обработки при температурах 175–200 °С смеси извести с такими золами энергично взаимодействуют с образованием гидрогранатов состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (0,5\text{--}0,7)\text{SiO}_2 \times (5\text{--}4,6)\text{H}_2\text{O}$, а также гидросиликатов кальция, обуславливающих твердение смесей (рис. 20).

Кислая зола-унос должна содержать не менее 25,0 % реакционно-способного SiO_2 . Массовая доля реакционноспособного CaO должна быть менее 10, массовая доля свободного оксида кальция — не более 1 %. Допускается использование для производства цементов кислых зол с содержанием $\text{CaO}_{\text{св}}$ до 2,5 при соблюдении требований к равномерности изменения объема [1, с. 6].

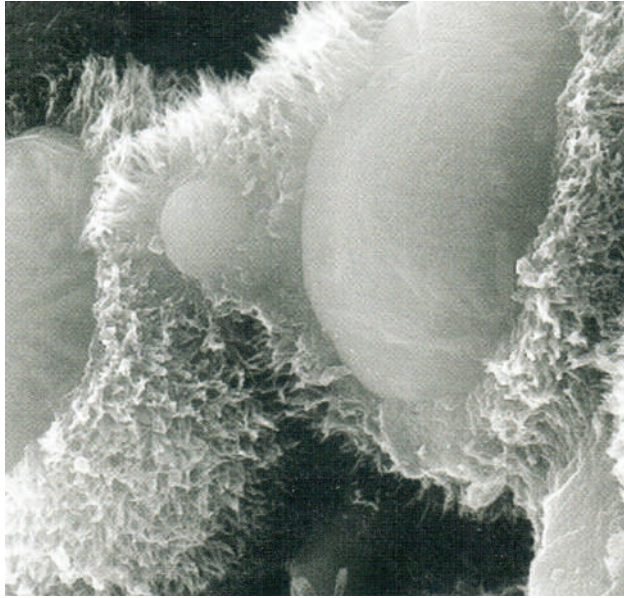


Рис. 20. Зола-унос с продуктами ее гидратации [25]

Как говорилось выше, наличие в золах, горелых породах, шлаках несгоревшего углерода и серного ангидрида ухудшает их качество как активных минеральных добавок. Несгоревшие частицы топлива неравномерно изменяются в объеме, что вредно отражается на долговечности растворов и бетонов. Серный ангидрид вызывает сульфатную коррозию цементного камня и коррозию арматуры. Соответственно, содержание этих примесей в добавках регламентируется ГОСТ 31108–2016.

Согласно стандарту содержание щелочных оксидов в пересчете на Na_2O должно быть не более 2,0 %, содержание MgO — не более 5. Потери массы при прокаливании не должны превышать 5,0 %, кроме сланцевой золы-уноса. Допускается применение золы-уноса с $\Delta m_{\text{прк}}$ до 7,0 % при условии, что выполняются требования к долговечности и сочетаемости цемента с добавками к бетонам и растворам. При использовании в составе цемента золы с $\Delta m_{\text{прк}}$ свыше 5,0 до 7,0 % предельное значение потери массы при прокаливании 7 % указывают на упаковке и в товаросопроводительной документации. Равномерность изменения объема (расширение) цемента с добавкой золы-уноса должна быть не более 10 мм. Для производства цемента используют золы-уносы, для которых значение t -критерия — значимость

различия между прочностью на сжатие цемента с добавкой и с песком, определенное по ГОСТ 25094–2015, составляет не менее 15 [1, с. 6].

Активность вулканических пород обуславливается преимущественно их химическим составом и строением стекловидной части. Под длительным влиянием воды, уголекислоты и ряда других факторов стекло у разных вулканических пород оказывается в разной степени гидратированным. При этом вода в вулканической породе связана по-разному. Часть ее входит в состав кристаллических соединений, другая часть связана адсорбционно. Однако ни та, ни другая заметно не обуславливают активность вулканических пород. Только вода, входящая в виде группы OH^- в кристаллы, слагающие стекловидную часть и состоящие из кремнеалюмокислородных тетраэдров, определяет гидравлическую активность породы. Считается, что группы OH^- , находящиеся в структуре кристаллитов, расшатывают их и делают более податливыми к воздействию щелочей или кислот.

В соответствии с такими представлениями при смешивании тонкоизмельченной вулканической породы с гидроксидом кальция при обычных температурах водород должен замещаться ионами кальция с образованием гидросиликатов, подобно тому, как это происходит при взаимодействии оксида кальция с водным кремнеземом в трепелах и диатомитах. Но наряду с гидратированным стеклом в вулканических породах может содержаться определенное количество негидратированного стекла. Последнее способно вначале взаимодействовать с водой, обмениваться ионами-модификаторами щелочных металлов на ион водорода из воды, образовывать группы $-\text{Si}-\text{O}...\text{H}$, способные к реакции с гидроксидом кальция, и стабильные гидросиликаты кальция при концентрации CaO в растворе выше 0,08–0,1 г/л.

Активный глинозем, содержащийся в вулканических породах, как и в других гидравлических добавках, при взаимодействии с гидроксидом кальция и водой дает либо гидроалюминаты кальция, либо гидрогеленит по реакции (7) при одновременном присутствии активного кремнезема. При повышенной концентрации оксида кальция образуются гидрогранаты состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$ с коэффициентом n в пределах 0,5–1.

Таким образом, активность вулканических пород определяется их стекловидной частью, находящейся в гидратированном и негидратированном состоянии. Кристаллическая составляющая заметного влияния на активность породы не оказывает. Следовательно, общее со-

держание воды, удаляемой при нагревании материалов до 700–800 °С, не является критерием их гидравлической активности. Только вода, связанная в стекловидной части в группы ОН^- , характеризует в определенной степени их активность.

Нагрев некоторых вулканических пород до 600–800 °С, а иногда — до 300–400, приводит к увеличению их гидравлической активности. Это должно быть связано с теми же процессами, которые проходят при обжиге глин. Возможно, в этом случае приобретают определенную активность кристаллические составляющие и глинистые примеси.

По требованиям стандарта в природных материалах, применяемых в качестве АМД в цементном производстве, массовая доля реакционно-способного диоксида кремния должна быть не менее 25 %. Для производства цементов используют пуццоланы, для которых значение t -критерия, определенное по ГОСТ 25094–2015, составляет не менее 15.

Активность минеральных добавок определяется по прочности на сжатие. Для этого от каждой партии добавки отбирают не менее пяти точечных проб, из которых составляют объединенную пробу массой не менее 12 кг. Ее дробят так, чтобы она прошла без остатка через сито № 10. После этого сокращением получают среднюю лабораторную пробу массой около 6 кг. Последнюю высушивают до постоянной массы и размалывают до остатка на сите № 008 не менее 13 и не более 15 %. Добавки, обладающие высокой исходной дисперсностью, имеющие остаток на сите № 008 менее 13 % и удельную поверхность более 300 м²/кг, могут использоваться без предварительного помола.

Портландцементный клинкер, предназначенный для испытания, стандартный песок и гипсовый камень отдельно измельчают в лабораторной мельнице до тонины помола на сите № 008, мас. %:

- клинкер — не менее 6 и не более 8;
- песок — не менее 13 и не более 15;
- гипс — не менее 4 и не более 6 [27, с. 2].

Из приготовленных материалов готовят две смеси: первая — портландцементный клинкер 600 г; АМД 1400 г, гипсовый камень 100 г; во второй смеси АМД заменяют на песок той же массы. Из каждой смеси готовят шесть стандартных образцов-балочек, которые подвергают пропарке по режиму: подъем температуры до 85 °С — 180 мин; изотермический прогрев — 360 и охлаждение — 120. Через 24 ч образцы испытывают на прочность и высчитывают предел прочности как средний арифметический 12 результатов испытаний.

Далее рассчитывают t -критерий:

$$t = 2,45 \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_I}{\sqrt{\frac{S_A^2 + S_I^2}{2}}}, \quad (8)$$

где \bar{X}_A и \bar{X}_I — средние арифметические значения пределов прочности на сжатие образцов, изготовленных из смесей 1 и 2 соответственно; S_A^2 и S_I^2 — квадраты средних квадратичных отклонений предела прочности смесей 1 и 2 соответственно.

Средние значения пределов прочности на сжатие вычисляют по формулам:

$$\bar{X}_A = \frac{\sum_{i=1}^{12} X_{iA}}{12}, \quad (9)$$

$$\bar{X}_I = \frac{\sum_{i=1}^{12} X_{iI}}{12}, \quad (10)$$

где X_{iA} и X_{iI} — единичные значения пределов прочности на сжатие образцов, изготовленных из смесей 1 и 2 соответственно, МПа.

Средние квадратичные отклонения пределов прочности вычисляют как:

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} (X_{iA} - \bar{X}_A)^2}{11}}, \quad (11)$$

$$S_I = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} (X_{iI} - \bar{X}_I)^2}{11}}. \quad (12)$$

Значение t -критерия вычисляют при выполнении условия, что $S_A \approx S_I \leq 2,0$ МПа. Условие $S_A \approx S_I$ считают выполнимым, если отношение квадратов средних квадратичных отклонений предела прочности меньше или равно 2,28. Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, то испытания признаются неудовлетворительными и переделываются. При значении t -критерия равном или превышающем 15 добавку считают активной по прочности на сжатие [27, с. 3].

7.2. Особенности производства и свойства пуццоланового цемента

Как говорилось выше, пуццолановый цемент производят совместным помолом портландцементного клинкера и пуццолановой добавки. В составе клинкера должно быть не более 3,5 % оксида серы и не более 0,1 хлорид-иона [1, с. 13]. Содержание трехкальциевого алюмината — не более 8 %. В качестве гидравлической АМД возможно использовать микрокремнезем, глиеж, золу-унос, пуццоланы. Их количество зависит от подтипа: для ЦЕМ IV/A — в пределах 11–35, ЦЕМ IV/B — 36–55 %.

При производстве пуццоланового цемента целесообразно применять кислые минеральные добавки повышенной активности. Использование малоактивных добавок вызывает необходимость увеличивать их количество, чтобы полностью связать выделяющийся при гидратации гидроксид кальция. В ряде случаев это нежелательно, так как неизбежно приведет к значительному падению прочности, особенно в начальные сроки твердения.

Пуццолановый портландцемент изготавливают на заводах полного цикла производства, поскольку только на таких заводах предусмотрены отделения, предназначенные для дробления и сушки гидравлических АМД. После проведенных операций добавки попадают в отдельный бункер перед цементной мельницей, откуда с помощью дозатора-питателя поступают в мельницу, где размалываются совместно с клинкером и гипсом. При этом производительность шаровых мельниц вследствие более легкой размалываемости добавок осадочного происхождения обычно на 5–10 % выше, чем при помоле портландцемента. Если в качестве АМД используют вулканические породы, то производительность шаровых мельниц не меняется. Раздельный помол клинкера и добавок менее выгоден, поскольку сложно добиться их хорошего смешивания и получения однородного продукта. Однако учитывая, что перевозить портландцементный клинкер и немолотые АМД удобнее и дешевле, чем готовый цемент, в местах значительного потребления пуццоланового цемента экономически целесообразно организовывать его производство на специальных дробильно-помольных установках. Иногда для этого используют местные активные добавки, применение которых позволяет значительно снизить себестоимость вяжущего на 0,2–0,8 % на каждый процент добавки.

Поскольку многие АМД, особенно диатомиты и трепелы, отличаются высокой влажностью, для их дробления применяют самоочищающиеся молотковые дробилки. Дробление мягких добавок с высокой влажностью можно осуществлять в валковых дробилках с зубчатыми или рифлеными валками. Минеральные добавки измельчают до кусков размером не более 10–15 мм при одновременной сушке в дробилке с помощью дымовых газов. Мелкокусковые материалы подвергают сушке в аппаратах, работающих по принципу псевдоожиженного слоя и характеризующихся высокой эффективностью. Можно применять и менее экономичные сушильные барабаны. Если такие добавки, как трепел или опока, содержат большое количество воды, то их можно дегидратировать при температурах 600–700 °С, что повысит их гидравлическую активность. Рациональная температура сушки вулканических горных пород подбирается экспериментально. Пуццолановый портландцемент размалывают до прохождения через сито № 008 не менее 85 %.

При схватывании и твердении пуццоланового портландцемента протекают процессы гидратации клинкерной составляющей и происходит взаимодействие продуктов гидратации с АМД. В начальный период преимущественное развитие получают гидролиз и гидратация клинкерных зерен. В результате образуются гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция, а вследствие гидролиза алита и белита выделяется гидроксид кальция.

Наличие АМД качественно не меняет характер взаимодействия клинкерных минералов с водой, однако скорость гидролиза и гидратации возрастает. Это объясняется тем, что в тесте из пуццоланового портландцемента на единицу по массе клинкера приходится больше воды, чем в обычном, на основе портландцемента. Таким образом, происходит более быстрая гидратация зерен клинкера. Кроме того, активная добавка, связывая гидроксид кальция в нерастворимые соединения, снижает его концентрацию в водном растворе твердеющей цементной массы и тем самым ускоряет гидролиз содержащихся в клинкере силикатов кальция.

Реакция между продуктами гидратации клинкера и активными компонентами гидравлической добавки — вторичные процессы, заключающиеся в протекании реакции (6). При обычных температурах образуются соединения с основностью 0,8–1,5, т.е. $(0,8–1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Как отмечалось ранее, возможно образование гидрогеленита

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Окончательный состав продуктов твердения в значительной степени зависит от вида и состава гидравлической добавки, ее содержания в вяжущем веществе и условий твердения. При гидратации пуццоланового портландцемента новообразования выделяются преимущественно в субмикрорекристаллическом гелевидном состоянии, что отражается на технических свойствах цементного камня [7, с. 378].

Плотность пуццоланового портландцемента находится в пределах $2700\text{--}2900 \text{ кг/м}^3$. Она уменьшается с увеличением в вяжущем гидравлической добавки.

Насыпная плотность в рыхлонасыпанном состоянии — $800\text{--}1000$, в уплотненном — $1200\text{--}1500 \text{ кг/м}^3$, также зависит от вида используемой минеральной добавки. Наименьшую насыпную плотность имеют цементы с мягкими добавками: диатомитом или трепелом.

Водопотребность пуццолановых цементов выше, чем общестроительных. Особенно высок данный показатель у цемента с минеральными добавками осадочного происхождения. Объясняется это тем, что частички диатомитов, трепелов или опок отличаются развитой удельной поверхностью, требующей для своего смачивания значительного количества воды. Повышенная водопотребность — существенный недостаток пуццоланового портландцемента. Для получения на этом вяжущем растворной или бетонной смеси заданной подвижности необходимо или вводить воду в увеличенном количестве, что будет сильно понижать прочность, или, сохраняя постоянство водоцементного отношения, увеличивать расход цемента, что невыгодно экономически. Кроме того, последнее может привести к ухудшению качества бетона или раствора за счет повышения усадки или тепловыделения.

Пуццолановые портландцементы за счет АМД, особенно диатомита или трепела, благодаря значительной внутренней поверхности частиц последних, выгодно отличаются от портландцемента повышенной водоудерживающей способностью. Поэтому растворы или бетоны на пуццолановом цементе при перемешивании, транспортировке и укладке меньше расслаиваются, более пластичны и дают небольшую осадку при схватывании. Однако в отдельных случаях, например при уплотнении бетона центрифугированием, повышенная водоудерживающая способность становится недостатком. В таком случае адсорбция воды частичками гидравлической добавки затрудняет ее удаление из смеси при уплотнении [7, с. 379].

Сроки схватывания пуццоланового портландцемента определяются качеством клинкера и количеством добавляемого гипса. Стандартом предусмотрены одинаковые сроки схватывания для пуццоланового и общестроительного цементов. Начало схватывания зависит от класса прочности, и составляет для классов 32,5; 42,5 и 52,5 не ранее 75, 60 и 45 мин соответственно. Конец схватывания — не позднее 10 ч, сроки схватывания пуццоланового портландцемента с увеличением его тонкости помола сокращаются.

Пуццолановый портландцемент характеризуется равномерным изменением объема. Даже при использовании клинкера с повышенным содержанием свободного оксида кальция он изменяется в объеме равномерно. Это связано с тем, что при твердении цемента активные добавки связывают свободную известь в гидросиликаты, из-за чего при запоздалой гидратации пережженного СаО в цементном камне с повышенным содержанием медленнотвердеющих, а потому в определенной мере пластичных гелеобразных масс небольшое увеличение объема не сопровождается деформациями, нарушающими структуру и прочность системы. Необходимо отметить, что при испытаниях на равномерность изменения объема по старым стандартам на лепешках при длительном хранении иногда наблюдалось появление сетки мелких радиальных трещин, однако они вызывались усадочными явлениями.

Бетоны на пуццолановом портландцементе, особенно на активных добавках осадочного происхождения, характеризуются повышенными деформациями усадки и набухания. Их развитие связано с особенностями затвердевшего камня, который отличается от камня обычного цемента повышенным содержанием новообразований в гелевидном состоянии, наличием более развитой сетки мельчайших капилляров.

В связи с этим при твердении на воздухе, которое сопровождается испарением воды из капилляров, для цементного камня пуццоланового портландцемента характерны интенсивная усадка гелеобразных масс и развитие стягивающих напряжений в капиллярах. При твердении во влажных условиях объем камня увеличивается из-за адсорбции воды и набухания коллоидных новообразований. Влажностные деформации значительны в начальный период твердения. По мере упрочнения бетона они затухают, но их значения остаются более высокими, чем у портландцемента.

Значительная усадка и набухание пуццоланового портландцемента могут нарушить сцепление цементного камня с заполнителями в бе-

тоне, вызвать появление трещин и даже разрушение конструкции. В связи с этим бетоны на таких вяжущих нужно в начальный период дольше выдерживать во влажных условиях. Из пуццоланового портландцемента не рекомендуется изготавливать наземные конструкции в районах с сухим и жарким климатом, где они быстро высыхают или подвергаются попеременному увлажнению и высыханию.

При принятии усадки портландцемента за единицу, полные относительные деформации при твердении на воздухе составят для цемента с добавкой: трепела — 1,49; трасса — 1,00; шлака — 0,93 [7, с. 381]. Таким образом, пуццолановые портландцементы дают разную усадку в зависимости от вида АМД. Для более точного представления о свойствах данного вяжущего стандартом предусмотрено в его обозначении указывать вид добавки.

По прочностным характеристикам пуццолановый портландцемент, как и общестроительный, может иметь три класса: 32,5; 42,5 и 52,5, — хотя основными для него считаются два первых. Прочность вяжущего зависит от тонкости помола, активности и вида добавки, соотношения между ней и клинкером. Существенное значение при этом имеет степень измельчения самой добавки, с увеличением которой возрастает ее реакционная способность, а следовательно, и прочность цемента.

Пуццолановый портландцемент отличается от общестроительного замедленным нарастанием прочности в начальные сроки твердения. Особенно медленно в этот период твердеют пластичные смеси, содержащие значительное количество добавок пониженной активности. При длительном твердении прочность пластичных бетонов на пуццолановом портландцементе приближается к прочности бетонов на общестроительном того же класса.

Пуццолановый портландцемент чувствителен к температурным условиям твердения. При 10–12 °С процессы схватывания и твердения значительно замедляются, а ниже 5 °С почти полностью прекращаются. Это затрудняет применение вяжущего на открытом воздухе в холодное время года. При повышенных температурах он схватывается и твердеет более интенсивно, чем портландцемент, поэтому изделия и конструкции из бетона на этом цементе целесообразно подвергать тепловой обработке паром при 85–95 °С.

При длительном хранении пуццолановых портландцементов их активность значительно снижается. Это объясняется ускоренной ги-

дратацией клинкерных частичек, обусловленной повышенным количеством влаги в хранящемся цементе. Влага поглощается из воздуха гидравлической добавкой, имеющей, как правило, высокую гигроскопичность. В связи с этим при длительном хранении необходимо повторно проверять класс цемента.

Тепловыделение при твердении пуццоланового портландцемента несколько меньше, чем при твердении портландцемента. Количество выделяющегося тепла уменьшается с увеличением гидравлической добавки, но не пропорционально. Пониженная экзотермичность цемента является полезной, особенно при возведении массивных конструкций, когда избыточное тепловыделение увеличивало бы термические напряжения в них.

Пуццолановый портландцемент обладает удовлетворительной воздухоустойкостью. Однако бетоны на его основе следует выдерживать во влажных условиях в начальный период твердения более продолжительное время, чем бетоны на общестроительном цементе. В противном случае вследствие развития усадочных деформаций в бетонах возможно появление трещин и ослабление сцепления цементного камня с заполнителем, о чем говорилось выше. Кроме того, преждевременное испарение воды из бетона замедляет процесс взаимодействия гидравлической добавки с известью, что понижает прочность. Эти явления характерны и для портландцемента, но у пуццоланового портландцемента они выражены резче, при этом зависят в большой степени от вида и свойств АМД. Пониженной воздухоустойкостью характеризуются пуццолановые портландцементы с добавками осадочного происхождения, цементы с добавками вулканических горных пород мало отличаются от обычного портландцемента.

Бетоны на пуццолановых цементах обладают высокой водостойкостью, что объясняется их более высокой водонепроницаемостью, чем у бетонов на общестроительном цементе и связыванием добавками легковывесляемого гидроксида кальция. Повышенная водонепроницаемость обусловлена набуханием гелеобразных составляющих цементного камня и гидравлической добавки в присутствии водного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Кроме того, при одинаковом по массе содержании пуццоланового портландцемента по сравнению с обычным объем теста из него в бетоне приблизительно на 10 % больше. Объясняется это пониженной плотностью пуццоланового цемента по сравнению с плотностью общестроительного портландцемента. Повышенное со-

держание цементного теста в бетонной смеси способствует получению бетонов более плотной структуры и пониженной водопроницаемости.

Связывание гидроксида кальция активными добавками в гидросиликаты, а также образование в пуццолановых портландцементе гидросиликатов и гидроалюминатов кальция низкой основности обеспечивает их стойкость в водной среде при более низких концентрациях оксида кальция по сравнению с тем, что происходит в цементном камне на основе обычного портландцемента. В связи с этим в камне из пуццоланового портландцемента новообразования могут разлагаться на первичные оксиды при выщелачивании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ только в мягких водах и условиях интенсивной фильтрации через бетон.

Более высокая стойкость бетона на пуццолановом портландцементе в мягких водах обусловлена его пониженной водопроницаемостью и положительным влиянием нерастворимых продуктов распада гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Их образуется больше, чем в портландцементе, что затрудняет доступ воды к остальным компонентам цементного камня.

Пуццолановый портландцемент более стоек в сульфатных водах вследствие того, что в его цементном камне почти нет гидроксида кальция и высокоосновных четырех- и трехкальциевых гидроалюминатов, на базе которых в присутствии сульфатных солей возможно образование этtringита, разрушающего цементный камень. Необходимо понимать, что повышенной сульфатостойкостью обладают только пуццолановые портландцементы с активными кремнеземистыми добавками. Такие АМД, как обожженная глина, некоторые вулканические породы, содержащие значительное количество активного глинозема, в процессе твердения могут, теоретически, способствовать образованию в увеличенных количествах гидроалюминатов кальция и снижать сульфатостойкость пуццоланового портландцемента. Однако свойства каолинистых и полиминеральных глин, обожженных при 900–1000 °С такие же, как у добавок, повышающих сульфатостойкость портландцементов. Объясняется это переходом глинозема в соединения с пониженной химической активностью, предотвращающей образование высокоосновных гидроалюминатов кальция, а также этtringита. Так, выпускаемый в Советском Союзе для республик Средней Азии глиеж-портландцемент был стоек в пресных и сульфатных водах.

В кислых и минерализованных водах пуццолановый портландцемент, как и общестроительный портландцемент, недостаточно стоек.

Это связано с тем, что свободные органические и минеральные кислоты интенсивно взаимодействуют не только с гидроксидом кальция, но и с гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, полностью разрушая цементный камень.

Из-за повышенной водопотребности бетоны и растворы на пуццолановом цементе отличаются от обычных бетонов пониженной морозостойкостью. Обычно они выдерживают 25–50 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Если эти испытания продолжаются, то прочность растворов и бетонов заметно падает, а после 100–150 циклов они полностью разрушаются. Соответственно, бетоны на пуццолановом портландцементе нельзя применять в гидротехнических сооружениях, подвергающихся многократному водонасыщению и замерзанию, например в зоне переменного уровня воды. Они рекомендуются для бетонных и железобетонных конструкций подводных и подземных частей сооружений, особенно в тех случаях, когда нужно обеспечить повышенную их водонепроницаемость и стойкость против воздействия мягких и сульфатных вод [7, с. 384].

Неэффективен пуццолановый портландцемент в наземных конструкциях, особенно в районах с сухим климатом или в цехах с пониженной влажностью воздуха, в сооружениях, подвергающихся систематическому и попеременному замораживанию и оттаиванию, увлажнению и высушиванию. Его нельзя использовать для строительных работ при пониженных температурах без искусственного обогрева, исключая массивные сооружения.

7.3. Вопросы для самоподготовки

1. Какие вяжущие называются пуццолановыми цементами?
2. Что такое АМД?
3. Какие вещества могут использоваться в качестве АМД?
4. На какие группы условно делят кислые активные минеральные добавки по виду вещества, определяющего химическую активность и механизм связывания извести?
5. Как определяют активность АМД?
6. Что такое t -критерий? Для чего его используют?
7. Как рассчитывают t -критерий?

8. Как рассчитывают средние значения пределов прочности АМД на сжатие?
9. Какие требования предъявляются к химическому и минералогическому составам клинкера для производства пуццоланового цемента?
10. Какое количество АМД добавляют для получения пуццоланового цемента?
11. Какие типы пуццолановых цементов существуют?
12. Какими свойствами обладают пуццолановые цементы?
13. Каковы области применения пуццолановых цементов?
14. Каковы основные недостатки пуццолановых цементов?

8. ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Доменные гранулированные шлаки ○ Электротермофосфорные шлаки

○ Особенности производства и свойства шлакопортландцемента

Шлакопортландцемент (ШПЦ) — гидравлическое вяжущее вещество, получаемое совместным тонким помолом портландцементного клинкера, доменного или электротермофосфорного шлака с добавлением гипса. Количество шлака в вяжущем находится в пределах 36–95 %, что делает его более дешевым строительным материалом, чем общестроительный портландцемент.

8.1. Доменные гранулированные шлаки

При выплавке чугуна в доменных печах кроме металла образуется шлак плотностью 1500–2200 кг/м³, представляющий сплав силикатов и алюмосиликатов. В доменную печь загружается шихта из руд, топлива и флюсов. В качестве последних в основном применяют известняки. Шихта движется в печи сверху вниз, по мере опускания повышается температура, при которой протекают определенные физико-химические процессы. До температуры 300–400 °С происходит испарение воды, выделение гидратной воды и начинается процесс восстановления железа. При 800–1300 °С идет декарбонизация известняка. Образование шлака начинается при 1100–1200 °С в результате сплавления пустой породы руды с известью. Тяжелый первичный шлак, стекая вниз под влиянием более высоких температур, растворяет новые порции пустой породы и известняка, при этом FeO замещается CaO, а загустевший шлак плавится. Параллельно с этим процессом шлак по пути к горну встречает поднимающую с газами золу, образующуюся при сгорании топлива. Он поглощает соединения, входящие в состав золы: кремнезем, глинозем, серу в виде сульфида же-

леза и ряд других. В зоне наиболее высоких температур горна доменной печи 1500–1600 °С все вышеизложенные процессы заканчиваются. При этом шлак располагается над слоем металла. В него полностью переходят глинозем, известь, оксид магния. Между шлаком и металлом распределяются кремнезем, марганец, железо и сера.

По виду выплавляемого металла различают шлаки чугунов: литейных, передельных, специальных — ферромарганец, ферросилиций, зеркальный чугун — и легированных — хромоникелевого, ванадиевого и ряда других. По химическому составу их делят на основные, кислые и нейтральные. Основность шлака характеризуется модулем основности:

$$M_o = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}. \quad (13)$$

Если модуль основности больше единицы, шлаки основные, меньше — кислые, равен — нейтральные [28, с. 6]. По степени стойкости шлаки бывают стойкие (нераспадающиеся), склонные к распаду и нестойкие (саморассыпающиеся). По степени вязкости они делятся на короткие и длинные. К первым относят шлаки, характеризующиеся сравнительно коротким интервалом вязкости, к длинным — застывающие при длительном интервале времени. Вязкость последних при 1500 °С превышает 20, а коротких — менее 6 пуаз. Расплавы с вязкостью 6–20 относятся к расплавам с промежуточной вязкостью.

В зависимости от температурного режима доменной печи шлаки подразделяются на горячие (спелые), получаемые при горячем ходе печи, и холодные (стылые) образующиеся при недостаточно горячем ходе. В зависимости от скорости охлаждения шлаки могут остывать медленно, или естественно, и быстро, или искусственно.

Огненно-жидкие доменные шлаки используются для получения вспученных кусковых доменных шлаков: шлаковой пемзы, литых плотных штучных изделий в виде камней, блоков, брусчатки, армированных балок и плит, шлаковой ваты и термоизоляционных изделий на ее основе. Шлаковая пемза после дробления и отсева применяется в качестве заполнителей для бетонов. Отвальные доменные шлаки используются частично для производства минеральной ваты и изготовления местных вяжущих веществ.

В цементной промышленности ДГШ используют в качестве:

- глинистого компонента для производства известково-шлаковой цементной сырьевой смеси при обжиге портландцементного клинкера;

- гидравлической добавки к портландцементу;
- гидравлического компонента при производстве шлакопортланд-цемента;
- сырья при производстве местных вяжущих материалов: известково-шлаковых, шлаковых безклинкерных, гипсо-шлаковых.

Важнейшими химическими соединениями, входящими в состав ДГШ и обуславливающих их гидравлическую активность, являются оксиды кальция, алюминия и кремния. В зависимости от их содержания шлаки делят на основные и кислые, согласно уравнению (13) (табл. 22). Содержание СаО в доменном шлаке выше 50 % снижает его гидравлическую активность. Это связано с тем, что при таком высоком содержании извести даже при быстром охлаждении шлаки образуются в кристаллическом, то есть менее активном состоянии.

При содержании оксида кальция в шлаке около 65 % он переходит по своему химическому состоянию в группу цементов и обладает в измельченном виде вяжущими свойствами, присущими портландцементу. Обогащение шлаков известью связано со значительными трудностями в связи с большим повышением вязкости и медленным освоением добавляемой извести [29, с. 7].

Таблица 22

Химический состав доменных гранулированных шлаков*

№ п/п	$\Delta m_{\text{прк}}$	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1	27,58	6,06	1,30	52,20	7,23	3,67	1,18
2	+0,39	38,57	6,88	1,54	46,47	4,24	1,77
3	+0,88	36,23	13,71	0,21	38,65	7,32	2,02
4	1,62	34,98	12,20	0,83	38,74	7,60	3,87
5	+0,34	40,13	11,52	1,03	36,01	10,48	1,63
6	0	35,40	11,92	0,75	42,76	6,13	2,53
7	+0,059	32,96	12,09	0,86	32,55	10,88	1,52
8	+0,67	32,54	17,60	2,32	36,18	10,08	1,73
9	+0,45	36,12	10,71	2,99	37,86	8,47	2,09
10	+0,55	35,60	11,36	0,39	43,33	5,14	2,47

* — + добавление массы при прокаливании

Оксид кальция в шлаках может быть связан в двухкальциевый силикат или геленит. Последний не обладает вяжущими свойствами и снижает их гидравлическую активность. Богатые известью доменные шлаки при медленном остывании склонны к самопроизвольно-

му разрушению, причиной которого могут быть силикатный распад, вызванный $\beta \rightarrow \gamma$ переходом белита, марганцевый или железистый распад в результате гидратации соответствующих сульфидов или известняковый и магнезиальный распад в результате гидратации свободной извести. В ДГШ применяемых для производства шлакопортландцемента самопроизвольный распад не наблюдается.

В основных шлаках содержание глинозема около 4–12 %, кислых — 13–24. Этот оксид благоприятно влияет на образование стекловидной, наиболее гидравлически активной структуры шлаков после их быстрого охлаждения. В присутствии щелочных и сульфатных возбuditелей Al_2O_3 энергично связывает CaO и сульфат кальция в гидросульфоалюминат и гидроалюминаты кальция, что вызывает быстрый рост прочности шлакопортландцемента при повышенном содержании в нем глинозема. При тонком размоле ШПЦ или предварительном помоле клинкера с последующим его домолом вместе со шлаком роль глинозема уменьшается. В этом случае высокая прочность шлакопортландцемента достигается благодаря малому содержанию Al_2O_3 в шлаке, а прочностные свойства мало отличаются от вяжущих, приготовленных на высокоглиноземистых шлаках.

На ряде металлургических заводов для выплавки чугуна применяют высокомагнезиальное сырье, что приводит к повышенному содержанию в шлаках MgO . Он уменьшает вязкость шлаков, понижает температуру расплава и облегчает получение после грануляции активных высокоосновных шлаков в стекловидном состоянии. Содержание в основных и кислых шлаках оксида магния до 7–10 % повышает их реакционную способность, поскольку при распаде магнезиальных соединений во время грануляции выделяется щелочь, оказывающая активизирующее действие на стеклофазу гранулята. Так, при исследовании доменного кислого шлака с 18,35 % MgO институтом «Гипроцемент» (г. Санкт-Петербург), было установлено, что получаемые из него цементы характеризуются нормальным схватыванием, равномерностью изменения объема и хорошим нарастанием прочности. Такие же выводы были сделаны институтом «Южгипроцемент» (г. Харьков) при исследовании шлака с 14,27 % оксида магния [29, с. 9].

В общестроительном портландцементе повышенное содержание MgO приводит к неравномерности изменения объема, поскольку этот оксид присутствует в виде гидравлически инертного минерала — периклаза. При размолу портландцементного клинкера происходит его

активация, и он может взаимодействовать с водой, но эта реакция значительно растянута во времени. Периклаз гидратируется с увеличением объема в уже затвердевшем бетоне или растворе, что вызывает напряжения, которые при избытке MgO могут разрушить затвердевший цементный камень. В гранулированном доменном шлаке оксид магния находится в стеклофазе в тонкораздробленном состоянии, связанный в различные соединения, но в виде периклаза он никогда в ДГШ не обнаруживался. Этим и объясняется наличие равномерности изменения объема в шлаковых цементах и бетонах на их основе.

Оксид марганца снижает активность доменных шлаков из-за неблагоприятного влияния на структуру и свойства стекла, а также на активность некоторых соединений шлака. Его повышенное содержание связано с холодным ходом печи и пониженной температурой выпускаемого шлака. Шлаковое стекло, образующееся при грануляции высокомарганцевых шлаков, является активным по следующим причинам. Под действием воды на зернах гранулированного шлака образуется коллоидальная пленка, которая увеличивает водоустойчивость шлакового стекла, затрудняет диффузию воды и извести внутрь зерен и замедляет процессы гидратации и твердения шлака. Марганец способствует образованию пленки кремнекислоты на зернах гранулята и увеличивает ее сопротивление диффузии.

Кремнезем в шлаке находится в избытке по отношению к глинозему и извести и тормозит процессы кристаллизации и гидратации соединений шлака, уменьшая его активность. Перегретые основные шлаки специальных марганцевых чугунов имеют более высокую температуру, при выпуске содержат большее количество глинозема и меньшее — кремнезема. Поэтому в отличие от мартеновских марганцевых шлаков они характеризуются удовлетворительными гидравлическими свойствами. Так цементы опытных производственных партий, получаемых из ферромарганцевого чугуна, показывают прочность на сжатие около 30–40 МПа.

Прочность образцов шлакопортландцемента из жесткого раствора в трехсуточном возрасте после 8 ч автоклавной обработки соответствует и даже выше прочности после 180 сут нормального твердения этого же вяжущего. По сравнению с прочностью таких же образцов той же консистенции, изготовленных на общестроительном цементе, они имеют примерно такую же прочность в 7 сут возрасте при нормальном твердении.

По данным Д. Я. Штерна опытные партии шлакопортландцемента, произведенные с использованием кислого шлака, содержащего 10 % оксида марганца с соотношением шлак/клинкер 75/25, показывают предел прочности на сжатие 30 МПа и выдерживают испытания на равномерность изменения объема. Исследования С. М. Рояка и В. Ф. Крылова показывают, что низкая гидравлическая активность шлаков мартеновского чугуна является следствием не столько вредной роли оксида марганца, сколько их низкой основности, усугубляемой недостаточным содержанием глинозема, а также относительно холодным ходом доменной печи при выплавке [29, с. 10]. Соответственно, низкое содержание оксида марганца не является основанием для заключения о непригодности шлаков для производства шлакопортландцемента, поскольку необходимо учитывать их основность, содержание глинозема, температуру после выхода из печи.

Из других соединений, присутствующих в ДГШ:

- сернистый кальций повышает активность доменных шлаков, выделяя при гидролизе гидроксид кальция;
- оксид железа не влияет на их гидравлическую активность;
- оксид титана имеется в шлаках специальных чугунов. Он снижает их активность из-за более низких гидравлических свойств титанатов кальция в сравнении с силикатами кальция. На некоторых уральских заводах этот оксид входит в состав минералов байковита: $2\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и перовскита — $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$.

При сравнительно однородном среднем химическом составе шлаков отдельных заводов содержание оксидов в них может колебаться в значительном диапазоне даже в пределах одной плавки. Причиной этого в первую очередь являются различия химического состава загружаемых в домну сырьевых шихт и их отдельных компонентов, неравномерное распределение их при загрузке, разный характер движения шихты, неодинаковые температурные условия. Подобные отклонения требуют от заводских лабораторий тщательного и оперативного контроля за составом поступающих на производство шлаков.

На цементной диаграмме состояния составы основных шлаков расположены в треугольнике $\text{C}_3\text{S}_2\text{—CS—C}_2\text{AS}$, соответственно, при медленном равновесном охлаждении кристаллические фазы будут представлены ранкинитом, волластонитом и геленитом. Составы, находящиеся в поле первичной кристаллизации белита, при

неравновесном быстром охлаждении могут содержать небольшое количество C_2S . Кислые шлаки находятся преимущественно в треугольнике $CS-CAS_2-C_2AS$ и при полной кристаллизации состоят из псевдоволластонита, геленита и анортита. При быстром неравновесном охлаждении они могут содержать небольшое количество ранкинита.

Кроме этого в доменных шлаках обнаруживаются минералы: диопсид — $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, окерманит — $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, монтичеллит — $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, марвинит — $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, шпинель — $MgO \cdot Al_2O_3$. В высокоглиноземистых шлаках специальных сортов чугуна возможно содержание алюминатов $CaO \cdot Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ и диалюмината кальция.

По мере снижения температуры после выхода из печи в шлаке происходят процессы кристаллизации, причем структура зависит от его режима охлаждения и химического состава. Основные при медленном охлаждении затвердевают в виде сплошной массы или кусков, представляющих конгломерат кристаллов различных минералов, сцементированных стеклообразным веществом. При этом чем выше скорость охлаждения, тем больше стекла. При очень быстром охлаждении шлаки могут превращаться полностью в стекло.

Сущность остеклования заключается в том, что с понижением температуры структура расплава постепенно изменяется вследствие перегруппировки кинетических единиц, приводящих к изменению ближнего порядка и других структурных особенностей. При большой скорости охлаждения перегруппировка структурных единиц затруднена, равновесие в ближнем порядке не успевает установиться и структура фиксируется. Таким образом, шлаковое стекло — переохлажденный расплав, структура которого близка к строению жидкого шлака при температуре начала охлаждения. Шлаковый расплав — ионная жидкость, строение которой определяется взаимодействием простых катионов-модификаторов: кальция, магния, натрия, калия, железа и стронция с простыми и стеклообразующими комплексными анионами различной сложности и степени полимеризации. Устойчивость последних зависит от природы и количества катиона-модификатора. В шлаковом стекле преобладают кремнекислородные анионы-стеклообразователи: $(SiO_3)^{2-}$, $(Si_3O_9)^{6-}$, $(Si_3O_5)^{2-}$ [20, с. 290].

Глинозем может находиться в структуре стекла как анион-стеклообразователь $(AlO_4)^{5-}$ или как катион-модификатор $(AlO_6)^{9-}$. Послед-

нее возможно в кислых шлаках при недостаточном количестве оксидов кальция и магния и большом содержании алюминия.

Оксид титана может проявлять себя так же двояко, как и глинозем. При его увеличении до 4 % растет доля титана как модификатора структуры, а превышение этой величины переводит его в анионную часть структуры шлака. Граница перехода титана из октаэдрической в тетраэдрическую координацию зависит от основности шлака, с ростом которой она смещается в область меньших значений TiO_2 .

Склонность шлаков к стеклованию зависит от их химического состава, определяющего соотношение между количеством и видом катионов с одной стороны и анионных комплексов с другой. Рост кислотности шлаков увеличивает возможность его остеклования. Основные шлаки, содержащие большое количество катионов-модификаторов кристаллизуются быстрее кислых, поэтому при одинаковых режимах охлаждения они содержат меньше стекловидной фазы. Увеличивают склонность к кристаллизации шлакового расплава оксиды магния и титана. Быстрее прочих кристаллизуются простые соединения: сульфиды кальция, железа, марганца. Даже при быстром охлаждении шлакового состава они представлены кристаллическими точечными выделениями.

Из-за особых условий получения шлаковые стекла при грануляции характеризуются значительной неоднородностью. Они содержат большое количество пузырьков газа и свилеватых включений из расплава иного состава, чем основная масса, а также кристаллических фаз и инородных примесей.

Гидравлическая активность доменных шлаков зависит от ряда факторов, в первую очередь, от его микроструктуры. Полностью закристаллизованные шлаки обладают слабыми вяжущими свойствами либо совсем их не проявляют. Из всех вышеперечисленных минералов гидравлической активностью обладают только α' - и β - C_2S , которые могут содержаться в основных шлаках, но при медленном охлаждении, необходимом для процесса кристаллизации, они переходят в гидравлически инертную γ -модификацию. Следовательно, в кристаллическом состоянии ДГШ не обладают гидравлической активностью.

Стекловидные шлаки взаимодействуют с водой более активно. Связано это с тем, что при обычных температурах стекло является неустойчивой фазой, которая под действием внешних факторов, например, воды, стремится перейти в стабильную кристаллическую форму. Высокая внутренняя химическая энергия стекла обеспечивает повышенную

растворимость в воде, в результате чего образуются в первую очередь метастабильные пересыщенные растворы и происходит их кристаллизация. Одновременно с этим на поверхности частиц происходит образование пленки коллоидных частиц $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Последние затрудняют доступ воды к непрореагировавшим поверхностям зерен. Вместе с этим образующиеся гидраты вызывают медленное затвердевание образцов из стеклообразного шлака. Большинство шлаковых минералов в стекловидном состоянии проявляет гидравлическую активность, образуя, в результате гидратации гидросиликаты и гидрогеленит. При этом прочность образцов смесей «шлак—клинкер» линейно возрастает при увеличении доли стекла и постоянных значениях тонкости помола и соотношения исходных компонентов. Вяжущие свойства минеральных фаз доменных шлаков уменьшаются в последовательности $\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow$ основное шлаковое стекло \rightarrow кислое шлаковое стекло \rightarrow мелилиты $\rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow$ анортит $\rightarrow \text{C}_3\text{S}_2 \rightarrow$ псевдоволластонит. Данный ряд показывает, что все кристаллические фазы, за исключением лорнита, являются менее активными, чем шлаковое стекло. $\beta\text{-C}_2\text{S}$ может присутствовать только в шлаке при неравновесном охлаждении от 1400°C . При охлаждении кислых шлаков первым кристаллизуется мелилит, в титаносодержащих — гидравлически неактивные перовскит и байковит.

Исходя из вышеизложенного можно утверждать, что для повышения активности основных шлаков их грануляцию нужно вести при температурах ниже температуры ликвации. Это обеспечит в охлажденном шлаке присутствие определенного количества $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Грануляция же кислых шлаков должна происходить при температурах выше температуры ликвации, поскольку в таком случае происходит полное остеклование массы.

Активность шлакового стекла зависит от степени деполимеризации активных комплексов, что определяется химическим составом шлака и степенью его перегрева перед охлаждением, а также скоростью охлаждения. С увеличением температуры перегрева расплава будет расти гидравлическая активность шлакового стекла. Однако их деполимеризационная структура проявляется в большей степени при повышении скорости охлаждения, чем при увеличении степени перегрева. Соответственно, именно скорость охлаждения является решающим фактором получения гидратационно-активной структуры шлака [20, с. 293].

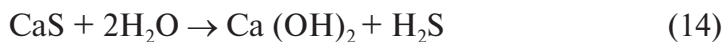
Процесс гидратации стекловидных шлаков значительно ускоряется, если в воде затворения присутствуют ионы кальция, разруша-

ющие оболочки $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ на зернах стекла. В результате взаимодействия данных оксидов с Ca^{2+} образуются низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, чье формирование сопровождается образованием в оболочке сети капилляров, по которым молекулы воды достигают негидратированной глубинной части зерна. До тех пор, пока в водном растворе есть свободные ионы кальция, образования новых сплошных оболочек на частицах не происходит, что обеспечивает медленное, но непрерывное протекание реакции гидратации.

При постоянном контакте структурных частиц шлака и воды возможно протекание процесса протонизации — ионного обмена катионов-модификаторов стекла на H^+ . Он сопровождается деформаций поверхностного слоя частиц стекла на определенную глубину. Это ускоряет процесс их последующего растворения. Повышенная растворимость стекла в воде обеспечивает реакции взаимодействия гидратированных ионов алюминия, кремния и кальция в водном растворе, сопровождающиеся кристаллизацией соответствующих гидратов, дополнительно ускоряя гидратацию шлакового стекла.

Соединения натрия ускоряют твердение шлаковых стекол. При этом на поверхности частиц шлака сначала образуются гидросиликаты натрия, которые со временем перекристаллизуются в гидросиликаты кальция, формирующие прочную структуру твердеющего камня. Ускоряют гидратацию алюминийсодержащих шлаковых стекол совместное присутствие в воде затворения ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , образующих гидросульфалюминаты кальция. Последние затрудняют образование водонепроницаемых оболочек из гидроксида кремния и алюминия на частичках шлакового стекла. При этом интенсифицируется обмен $\text{Me}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ в поверхностном слое частиц, вызывающий деформацию структуры стекла. В растворе при наличии сульфат-ионов образуются игольчатые кристаллы гидросульфалюмината кальция, способствующие упрочнению твердеющей массы.

На практике в качестве щелочных ускорителей твердения шлаков применяют известь-кипелку или пушонку, соду, жидкое стекло, портландцемент, а в качестве сульфатных ускорителей — двуводный или полуводный гипс, ангидрит, сульфат натрия. В шлаках источником извести может являться сульфид кальция, гидратация которого идет по реакции:



Образующийся в результате реакции (14) гидроксид кальция тоже является возбудителем твердения стеклообразных шлаков.

Гидратационная активность стеклообразных шлаков зависит, кроме вышеперечисленного, от их химического состава. Хотя в отходах присутствуют те же компоненты, что и в портландцементном клинкере, роль отдельных оксидов в формировании гидравлической активности различна. У ДГШ она повышается с увеличением в стекле катионов-модификаторов кальция, магния, натрия, способствующих деполимеризации анионных комплексов-стеклообразователей. В этой роли может выступать также амфотерный алюминий в шестерной координации — $(\text{AlO}_6)^{9-}$, а вот магний при большом содержании может переходить четверную координацию и становиться стеклообразователем. Последнее зависит от содержания глинозема, если его количество не превышает 15 %, то переход магния в стеклообразователи возможен при его содержании более 20 %. Неоднозначно ведет себя в структуре стекла титан, соответственно, гидратационная активность шлаковых стекол зависит от соотношения между содержанием всех оксидов.

Гидравлическую активность шлаков оценивают по коэффициенту качества:

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}, \quad (15)$$

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + (\text{MgO} - 10)} \quad (16)$$

Формула (15) используется при содержании $\text{MgO} < 10 \%$, (16) — при $\text{MgO} > 10 \%$. По значению данного коэффициента ГОСТ 3476–74 «Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов» делит их на три сорта (табл. 23).

Таблица 23

Требования к составу ДГШ [28, с. 3]

Показатель	Норма для сорта		
	1	2	3
Коэффициент качества, не менее	1,65	1,45	1,20
Содержание Al_2O_3 , не менее	8,0	7,5	не нормируется
Содержание MgO , не более	15,0	15,0	15,0
Содержание TiO_2 , не более	4,0	4,0	4,0
Содержание MnO , не более	2,0	3,0	4,0

Существует достаточно большое количество экспериментальных способов оценки гидравлической активности шлаков. К ним относят определение количества связанной воды при затвердевании шлакового порошка с 5 % NaOH, наблюдение под микроскопом за скоростью реакции с сульфатом алюминия, люминесценцию шлака под ультрафиолетовым облучением, определение прочности затвердевших известково-шлаковых смесей. Однако поскольку основная масса шлака используется в производстве вяжущего вещества — шлакопортланд-цемента, то наиболее целесообразно определять гидравлическую активность шлаков по ГОСТ 25094—2015.

Основной целью грануляции металлургических шлаков является фиксация их стеклообразного активного состояния и предотвращение образования инертных кристаллических соединений. При этом в результате резкого охлаждения шлаковой расплава водой, паром или воздухом, происходит его измельчение и получение мелкозернистого гранулированного состояния, облегчающего транспортирование и последующий его размол (рис. 21).

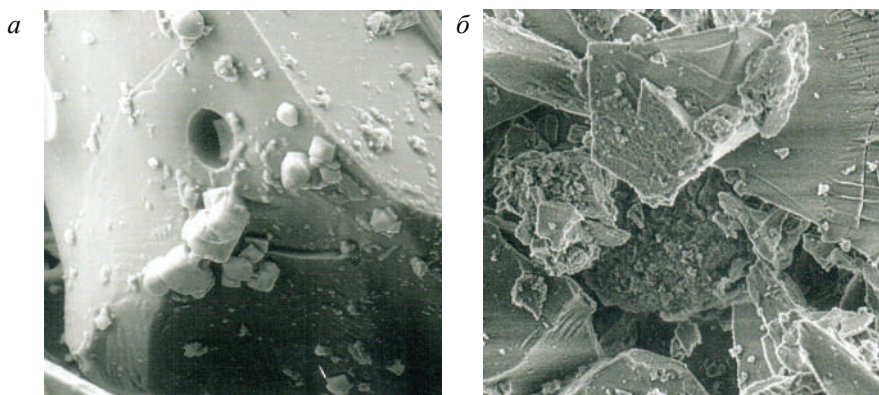


Рис. 21. Микроструктура доменного гранулированного шлака после грануляции (а) и последующего размола (б) [30, с. 9]

Способ быстрого охлаждения шлаковых расплавов водой был открыт в середине XIX в., но использовался только для получения шлака в виде гранул, что позволяло легко перевозить его на большие расстояния. В 1862 г. Ланген обнаружил способность тонкоизмельченного гранулированного доменного шлака твердеть при взаимодействии с водой. В дальнейшем было установлено, что быстрое охлаждение

и получение гидравлически активных ДГШ в стекловидном состоянии возможно с помощью водяного пара, воздуха или их совместного воздействия.

Активность гранулированных шлаков зависит от температуры шлакового расплава в момент грануляции. При относительно низких температурах, около 1380–1420 °С, после грануляции получают шлаки низкой активности. Увеличение температур до 1420–1480 °С приводит к резкому увеличению гидравлической активности, достигая максимума в области температур начала образования кристаллической фазы. Более высокие температуры расплава — 1600 °С и выше с одной стороны способствуют получению полностью остеклованных шлаков, но с другой их гидравлическая активность снижается [7, с. 408]. Таким образом, оптимальная температура шлакового расплава при его грануляции зависит от химического состава и способа грануляции.

В нашей стране грануляцию осуществляют мокрым и полусухим способом на установках различных систем. Преимущественное распространение получили установки мокрой грануляции, но при недостаточности водных ресурсов и вследствие экономических соображений применяют полусухой способ.

Изначально для мокрой грануляции использовали индивидуальные бассейновые установки, которые оборудовали недалеко от доменной печи. Их достоинством являлись сокращение ковшового хозяйства доменного цеха и высокая температура шлакового расплава, идущего на грануляцию. Однако недостатки: загромождение площадки у печи, образующиеся водяные пары, содержащие сернистые соединения, вода, стекающая из ковша и вызывающая в зимнее время обледенение подъездных путей, привели к отказу от таких установок и замене их на центральные бассейновые установки мокрой грануляции.

Центральная грануляционная установка вынесена за пределы доменного цеха и должна располагаться вблизи шлакоперерабатывающих цехов. Данные установки применяются на металлургических заводах с середины 50-х годов XX века и на многих предприятиях эксплуатируются до сих пор. Установка представляет собой прямоугольный железобетонный бассейн объемом 450–800 м³, состоящий из семи секций (рис. 22). Деление бассейна на секции дает возможность отдельно гранулировать шлаки разных видов чугуна и выключать отдельные секции на ремонт и чистку. Установку оборудуют мостовыми грейферными кранами. Доменные шлаки из шлаковозных ковшей по чугунным

желобам сливаются в бассейн, откуда гранулят краном перегружается в вагоны-коробки. Производительность установки — до 2000 т гранулята в сутки. На разных заводах подобные установки имеют различные размеры, обслуживаются кранами разных типов [31, с. 55].

При соприкосновении струи расплавленного шлака с водой он мгновенно охлаждается, а под воздействием образующегося пара и выделяющихся из шлака газов масса распадается на зерна — гранулы размером 5–10 мм. При мокрой грануляции на 1 т шлака расходуется около 2,0–2,5 т воды.

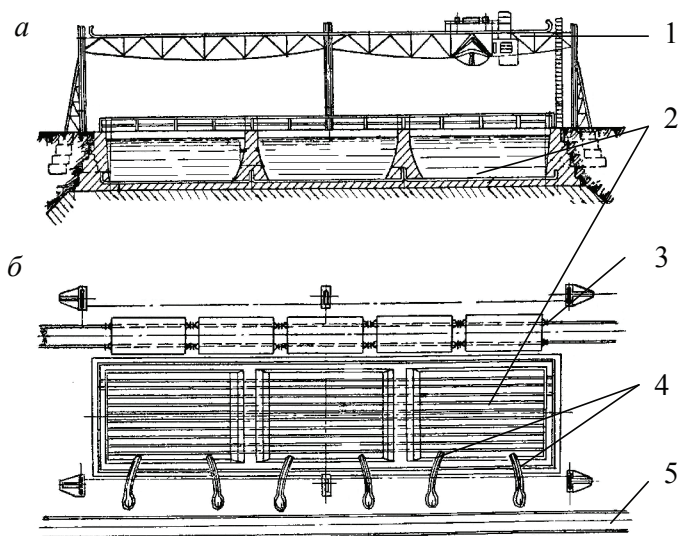


Рис. 22. Центральная бассейная установка:

вид сбоку (а); сверху (б); грейферный кран (1); бассейны (2); путь гранулированного шлака (3); чугунные желоба (4); путь жидкого шлака (5) [31, с. 56]

Из-за того что центральные установки вынесены за пределы доменного цеха, шлаковый расплав до подачи его на установку охлаждается на 60–120 °С. В результате часть его теряется за счет отвердевания и образования шлаковой корки. К достоинствам подобной установки относят ее большую производительность, невысокую капиталоемкость, простоту обслуживания, хотя она и требует развитого шлаковозного парка.

Независимо от вида применяемых установок, шлаки, получаемые мокрой грануляцией, имеют высокую влажность — 20–30 %. В резуль-

тате при их транспортировке увеличивается непроизводительная загрузка вагонов. Кроме того, необходимы затраты тепла на их сушку — до 80 кг условного топлива на 1 т шлака. В зимних условиях влажные ДГШ в вагонах, бункерах или на открытых складах могут смерзаться, что вызывает затруднение с их разгрузкой.

Более эффективным является полусухой способ гранулирования. Его осуществляют в барабанных, гидрожелобных, гидроударных и других установках. Наибольшую эффективность показывают первые два вида, которые применяют вне доменного цеха.

Гидрожелобная установка может иметь различные конструктивные особенности, но в целом состоит из приемной ванны, куда сливают шлаковый расплав из наклонного грануляционного желоба (рис. 23).

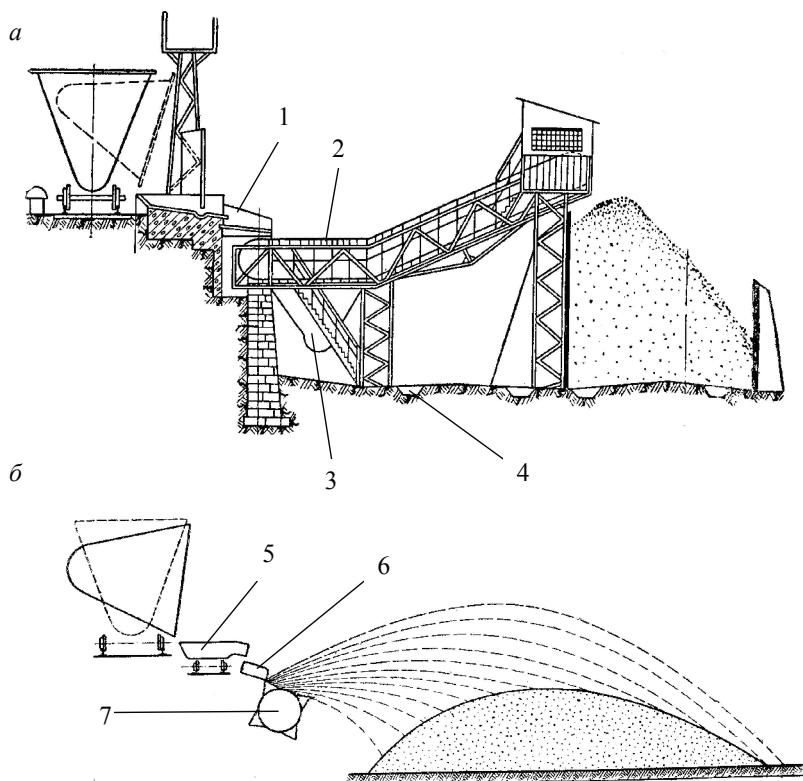


Рис. 23. Установки полусухой грануляции: гидрожелобная (а) и барабанная (б); желоб (1); сетчатый лотковый пластинчатый транспортер (2); сборный бункер (3); кювета (4); приемная ванна (5); грануляционный желоб (6); барабан (7) [31, с. 67]

К верхнему краю желоба и снизу подается вода под напором 0,8–1,0 МПа в количестве 2,5–3,5 м³/т шлака, которая гранулирует шлак. Вспученный и охлажденный до 600 °С, он той же водой подается для обезвоживания на сетчатый лотковый пластинчатый транспортер. Еще раскаленный шлак дополнительно охлаждается на горизонтальном участке транспортера и в мелкозернистом состоянии, обезвоженный, при температуре 100–200 °С сбрасывается в штабель. Неиспарившаяся вода через отверстия транспортера стекает в сборный бункер, откуда через желоб и кювету отводится в отстойник. Гранулят из штабеля подается на склад грейферным краном. Получаемый таким образом ДГШ имеет влажность 10–15 %, повышенное содержание в своем составе сульфида кальция — дополнительного возбуждителя стекловидной фазы шлака. Кроме того, установка дает возможность получения, путем регулирования расхода воды и скорости движения транспортера, гранулята с разными размерами и строением зерна. Это позволяет использовать продукт в различных целях: в качестве сырья цементной промышленности, легкого заполнителя или теплоизоляционной засыпки.

На барабанных установках жидкий шлак из ковша сливается в приемную ванну, она же железуоуватель, из которой направляется на наклонный грануляционный желоб со щелевидными соплами. На желоб под напором подается вода в количестве 0,8–1,0 м³/т шлака. Она распыляет и резко охлаждает шлак. Комковатая, вспученная смесь частично гранулированного, но еще раскаленного шлака с избыточным количеством неиспарившейся воды попадает с желоба на быстро вращающийся барабан, где дробится лопастями последнего. При этом продолжается интенсивное испарение воды и в образующейся вокруг барабана пароводяной среде происходят дальнейшее охлаждение и окончательная грануляция мелких частичек шлака. Раздробленные частички отбрасываются на 20–40 м в сторону от барабана, дополнительно охлаждаясь воздухом и продолжая терять влагу в полете. Горячий гранулят продолжает обезвоживаться уже в штабеле, теряя остаточную воду. Влажность получаемого таким способом ДГШ — 5–10 %.

Регулируя подачу воды на установке, можно получать гранулят определенной влажности, либо абсолютно сухой раскаленный продукт со степенью остеклования от 5 до 85 % [31, с. 69]. Недостатком способа считаются повышенное содержание нитевидных частиц в продукте, невысокая производительность и быстрый износ барабана.

Согласно стандарту, количество камневидных кусков шлака, не подвергнутых грануляции, не должно быть более 5 % по массе. Размеры таких кусков не должны превышать 100 мм по наибольшему измерению [28, с. 4].

8.2. Электротермофосфорные шлаки

Данный вид шлаков — побочный продукт электротермической переработки фосфатного минерального сырья — фосфоритов и апатитов. При температурах около 1450–1550 °С шихта плавится, при этом протекают процессы восстановления фосфора из оксидных соединений и его возгонка. Выпуск фосфорных шлаков из электропечи происходит при температурах 1400–1450 °С. Их кристаллизация начинается при 1200–1260 °С в зависимости от химического состава, а при 1000–1050 °С они полностью застывают. Таким образом, интервал кристаллизации у них — 200 °С. Расплав после выхода из печи можно подвергать грануляции, также, как и ДГШ. В результате образуется мелкозернистый шлак в количестве 10–12 т на 1 т фосфора.

Несмотря на сходство химических составов доменных и фосфорных шлаков наличие в последних соединений P_2O_5 и CaF_2 изменяет ход процесса кристаллизации, поэтому фазовый состав и структура фосфорных шлаков сильно отличаются.

Основной фазой фосфорных шлаков является псевдоволластонит — α - $CaO \cdot SiO_2$. В небольшом количестве присутствует низкотемпературная модификация метасиликата кальция — волластонит β - $CaO \cdot SiO_2$. Если в шлаке содержится 3,5–4,5 % глинозема и 4,0–4,9 % оксида магния, основной кристаллической фазой является мелилит переменного состава от геленита до окерманита — $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$. Третьей фазой является минерал куспидин — $3CaO \cdot CaF_2 \cdot 2SiO_2$. В отдельных образцах может присутствовать ранкинит — $3CaO \cdot 2SiO_2$. Кроме этого шлаки содержат сульфиды кальция и железа, также в небольших количествах.

Соединения фосфора при малом его содержании входят в состав псевдоволластонита. При повышенном — выделяется минерал силикокарнотит — $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$. В небольших количествах присутствует феррофосфор.

При медленном охлаждении из расплава в качестве первичной фазы выделяется $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и почти вслед за ним — мелилит. Одновременно с последним выделяются сульфиды. Затем следуют ранкинит, куспидин и силикокарнотит [32, с. 32].

Кристаллизационная способность фосфорных шлаков выше, чем доменных, структура более разнообразна, что связано с тем, что многие из слагающих их минералов способны кристаллизоваться в различной форме. Последнее приводит и к различной окраске шлаков.

В результате грануляции шлаки остекловываются на 90—95 %. Образуемое стекло, как правило, бесцветное. Кристаллическая фаза в этом случае представлена в основном минералами псевдоволластонитом и мелилитом. Гидравлическую активность таких шлаков оценивают, как и у ДГШ, по коэффициенту качества. Гранулированные электротермофосфорные шлаки используются в производстве шлакопортландцемента, заменяя ДГШ. Также, как и у ДГШ, количество шлака, не подвергнутого грануляции, не должно быть более 5 % по массе.

Согласно стандарту в электротермофосфорных гранулированных шлаках количество P_2O_5 должно быть не более 2,5 %, сумма оксидов кальция и магния — не менее 42 %, кремнезема — не менее 38 % [28, с. 4]. Кроме этих шлаков при производстве ШПЦ могут использоваться передельные шлаки черной металлургии и топливные гранулированные.

8.3. Особенности производства и свойства шлакопортландцемента

Свойства клинкера должны обеспечивать наиболее эффективное сочетание его со шлаком, поэтому оптимальная характеристика клинкера зависит от свойств шлака. Иными словами, клинкер и шлак должны соответствовать друг другу. Шлак в определенной степени является самостоятельно твердеющим, медленно взаимодействующим с водой вяжущим веществом с относительно низкой начальной прочностью и длительным нарастанием ее во времени. Характер и интенсивность гидратации и твердения шлака, портландцемента и ШПЦ различны, поэтому установить такую характеристику клинкера, которая была бы в равной мере благоприятна для производства как второго, так и тре-

тьего, невозможно. Наивысшее при данном шлаке качество ШПЦ определяется не прочностью портландцемента, получаемого из клинкера, а наилучшими для этого шлака химическим и минеральным составом и свойствами клинкера.

Для производства ШПЦ В. А. Кинд предложил кремнеземистый клинкер с $\text{КН} = 1,00\text{--}1,05$; $n = 4,0\text{--}5,0$ и $p = 3,5\text{--}4,5$. Для обеспечения нормального спекания его обжигали при 1550°C . Подобный пресыщенный известью клинкер с высоким содержанием трехкальциевого алюмината дает быстротвердеющий ШПЦ с высокими прочностными показателями. Однако его производство обуславливает высокие требования к сырьевым материалам и топливу, большую температуру обжига, требующую повышенного расхода топлива и усиления футеровки печи. В связи с этим подобное производство на практике оказывается экономически не выгодным.

Исследования, проведенные в конце 30-х годов XX в. ученым М. И. Стрелковым и подтвержденные в дальнейшем Н. Н. Семеновкером, М. Г. Кашперским, а также заводской практикой, показали, что для производства ШПЦ предпочтительно применять клинкер с активностью $40\text{--}60$ МПа, содержанием трехкальциевого алюмината до 12% и преобладанием C_3S в силикатной части. Клинкер, взаимодействуя со шлаком и гипсом, улучшает условия гидратации первого и обуславливает интенсивное твердение и нарастание прочности вяжущего. ШПЦ на таком клинкере отличается интенсивным твердением и высокой начальной прочностью. В отличие от высококремнеземистого, этот клинкер без затруднений можно изготовить из обычных сырьевых материалов. Его производство экономично, и при этом получают наивысшие, практически достижимые в обычных производственных условиях при данном шлаке физико-механические свойства ШПЦ [31, с. 155].

Исследования, проведенные П. П. Будниковым и И. Л. Значко-Яровским в 50-х годах XX в., показали, что ограниченное в $6\text{--}10$, реже — до 12% содержание глинозема и невысокая активность заводских шлаков южных регионов СССР обуславливают предпочтительность клинкера состава $\text{КН} = 0,85\text{--}0,90$; $n = 2,0\text{--}3,0$ и $p = 2,0\text{--}2,5$ при содержании трехкальциевого алюмината $10\text{--}15\%$ и минералов-плавней $20\text{--}25\%$ с преобладанием C_3S в силикатной части. Подобный клинкер дает ШПЦ с активностью $30\text{--}40$ МПа. ШПЦ цементных заводов, находящихся в восточных регионах СССР, из клинкера с $13\text{--}16\%$ C_3A и $30\text{--}55\%$ кислого глиноземистого шлака с содержанием

16–18 % Al_2O_3 характеризовался прочностными показателями в 30–50 МПа. По этому показателю ШПЦ равнялся или превосходил обычный портландцемент, изготавливаемый на том же клинкере [31, с. 155].

Эффективность влияния повышенного содержания трехкальциевого алюмината на качество ШПЦ в значительной степени зависит от состава шлака. Так, использование малоактивного кислого шлака с 13 % TiO_2 при 70 % расходе клинкера, содержащего 15 % C_3A , снижает активность вяжущего с 40 до 25–30 МПа. Сохранение данного шлака, но замена клинкера на другой, содержащий 8 % C_3A , приводит к увеличению прочности ШПЦ до 42,8 МПа при активности портландцемента, получаемого на этом же клинкере, 39,6 МПа. Влияние минерального состава клинкера особенно наглядно проявляется при использовании шлаков с повышенным или пониженным содержанием глинозема и кремнезема.

Для активных шлаков с высоким содержанием глинозема предпочтительнее клинкеры с невысоким содержанием трехкальциевого алюмината около 9 %. Для малоглиноземистых и малоактивных шлаков лучше подходит клинкер с высоким содержанием C_3A — 12 % и, соответственно, меньшим количеством минералов-силикатов.

ШПЦ получают тонким измельчением портландцементного клинкера совместно с ДГШ или электротермофосфорным шлаком и двухводным гипсом. Согласно ГОСТ 31108–2016 в зависимости от подтипа шлака в вяжущем должно быть: 36–65 ЦЕМ III/A; 66–80 ЦЕМ III/B; 81–95 ЦЕМ III/C [1, с. 7]. Количество гипса, как и у портландцемента, должно находиться в пределах 1,5–3,5 % по SO_3 . Его вводят не только для регулирования сроков схватывания, но и в качестве одного из активизаторов твердения шлака.

Для производства сульфатостойкого ШПЦ применяют портландцементный клинкер нормированного минерального состава с содержанием, не более, мас. %: 7 C_3A ; 22 $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$; 5 MgO ; 3,5 SO_3 ; 0,1 Cl^- . Для увеличения сульфатостойкости рекомендуется применять шлаки, способные сопротивляться сульфатной коррозии. Такими отходами являются, в первую очередь, шлаки с низким содержанием Al_2O_3 , в частности с содержанием глинозема менее 12 %. Однако при их введении более 40 % у вяжущего ухудшается морозостойкость.

Технология производства ШПЦ включает в себя изготовление цементного клинкера по тем же технологическим схемам, что и для получения общестроительного портландцемента. Особенности произ-

водства являются подготовка гранулированных шлаков и совместный помол материалов.

Гранулированный шлак необходимо предварительно высушить до остаточной влажности 1–2 %. Для этого используют сушильные барабаны или установки кипящего слоя. При сушке материал не должен нагреваться до температуры выше 700 °С, так как при этом возможны частичная кристаллизация шлака и снижение его гидравлической активности. Однако, по данным М. И. Стрелкова, при нагревании выше 600–700 °С ухудшаются свойства только активных ДГШ. Низкоактивные шлаки, подвергнутые тепловой обработке при 500–750 °С, увеличивают свою активность, а прочность цементов на их основе может возрастать на 30–60 %, по сравнению с прочностью вяжущих на тех же шлаках, не подвергавшихся нагреванию до указанных температур. Следовательно, шлаки целесообразно сушить при оптимальных температурах, устанавливаемых в ходе предварительных лабораторных исследований [7, с. 415].

Большое влияние на прочность ШПЦ оказывает схема помола. Если шлак размалывается труднее клинкера, то эффективен совместный помол, при котором более твердые зерна шлака будут способствовать измельчению клинкера — наиболее активного компонента вяжущего. Если шлак размалывается легче, то в результате помола он переизмельчится, а клинкер останется в грубой фракции смешанного цемента. Это будет обуславливать медленное твердение вяжущего. Соответственно, при применении кислых шлаков, характеризующихся высокой твердостью, используют совместный помол, а в сочетании с основными, размалываемость которых лучше, чем у клинкера, применяют отдельный помол с последующим смешиванием, или двухступенчатый: предварительное грубое измельчение клинкера в короткой стержневой мельнице и последующее совместное — в шаровой трубной мельнице (рис. 24). Для получения одинаковой прочности цемента со шлаком, обладающим меньшей, чем у клинкера, активностью, необходимо его размалывать тоньше, однако общий расход энергии на производство ШПЦ значительно меньше, чем при получении общестроительного портландцемента (табл. 24).

Твердение ШПЦ связано с рядом физико-химических процессов. К ним относят диссоциацию и гидратацию соединений портландцемента и кристаллической части шлака, перегруппировку и превращение активных оксидов кремния и алюминия стекловидной части шлака.

Кроме того, происходят процессы коллоидации и кристаллизации гидратных новообразований. При затворении ШПЦ во взаимодействие с водой в первую очередь вступают зерна портландцемента, гидратация шлака начинается позже, поэтому портландцемент сначала реагирует с избыточным для него количеством воды.

Таблица 24

**Экономия энергии при производстве вяжущих
с одинаковой активностью [7, с. 276]**

Вид вяжущего	Отношение клинкер/шлак, %	Расход энергии, %
Портландцемент	100	100
ШПЦ	70/30	77
	50/50	64
	40/60	58

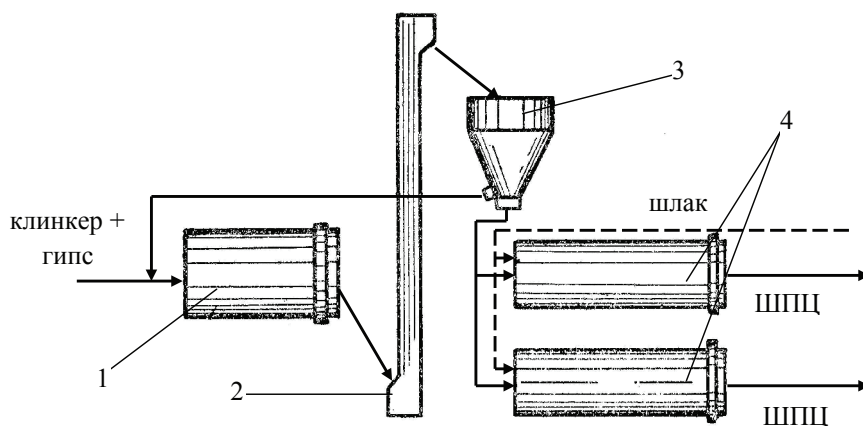
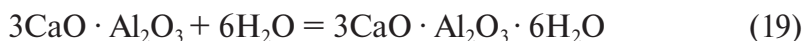
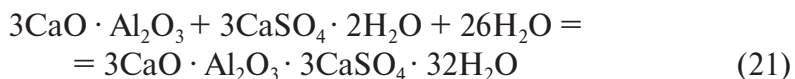


Рис. 24. Схема двухступенчатого помола ШПЦ:
стержневая мельница (1); элеватор (2); сепаратор (3);
трубные мельницы (4) [29, с. 126]

Основные процессы гидратации портландцементного клинкера протекают по обычным реакциям:



Процесс взаимодействия между двухводным гипсом и трехкальциевым алюминатом протекает так же, как и при отсутствии шлака:



Однако влияние образующихся продуктов на дальнейшее твердение и службу ШПЦ несколько иное. Во время твердения портландцемента трехкальциевый гидроалюминат, взаимодействуя с гидроксидом кальция, образуемым при гидролизе трехкальциевого силиката, переходит в четырехкальциевый гидроалюминат, который не способен конгруэнтно растворяться в воде. При концентрации оксида кальция в жидкой фазе не ниже 1,08 г/л он выделяется и остается стабильным в твердом состоянии. При более низкой концентрации СаО он разлагается с образованием более стабильных гидроалюминатов меньшей основности. Поскольку концентрация оксида кальция в жидкой фазе затвердевшего портландцемента 1,2 г/л, то четырехкальциевый гидроалюминат является структурным элементом затвердевшего портландцементного камня.

Для ШПЦ из-за пониженного содержания оксида кальция, а также в связи с тем, что он по-разному распределяется в соединениях шлака и клинкера, характерны некоторые особенности твердения. Они выражаются в меньшем количестве выделяемого гидроксида кальция и энергичном связывании его активным глиноземом гидратируемого шлака. В результате понижается концентрация СаО в жидкой фазе, не достигающей предельных значений в 1,08 г/л, необходимых для стабильного существования четырехкальциевого гидроалюмината. Эта или даже более высокая концентрация оксида кальция временно возможна в первый период твердения ШПЦ в результате интенсивных процессов гидролиза и гидратации портландцемента, предшествующих более медленной гидратации шлака. Соответственно, в затвердевшем камне ШПЦ четырехкальциевого гидроалюмината нет, вместо него появляются более стабильные гидроалюминаты меньшей основности [28, с. 140].

Гидратация шлака обусловлена щелочным возбуждением его гидроксидом кальция (рис. 25). Она заключается во взаимодействии активных кремнезема и глинозема шлака с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и водой с образованием высокоосновных гидроалюминатов кальция и гидросиликатов кальция. В зависимости от содержания шлака, его ха-

рактеристики и соотношений между CaO , Al_2O_3 и SiO_2 в результате твердения возможно образование соединений пониженной основности: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

При отсутствии гипса схватывание портландцемента заключается в коагуляции образующегося коллоидного раствора гидросиликата кальция, значительно ускоряется коагулирующим действием трехкальцевого алюмината. Последнее проявляется при определенной концентрации C_3A . Добавление двуводного гипса замедляет схватывание портландцемента вследствие связывания сравнительно легко растворимого трехкальцевого гидроалюмината в нерастворимый гидросульфоалюминат кальция. В результате в растворе не достигается концентрация C_3A , необходимая для проявления его ускоряющего действия.

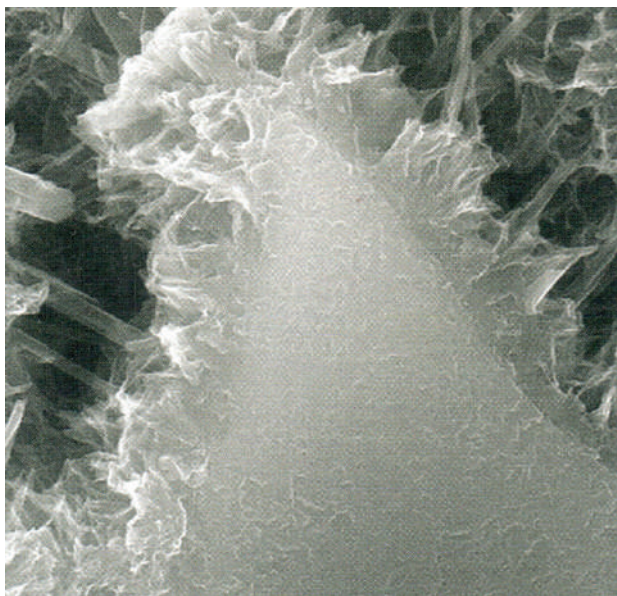


Рис. 25. Микроструктура гидратированного ДГШ. Видна фаза CSH [25]

Очень быстрое при отсутствии двуводного гипса в ШПЦ схватывание портландцемента сопровождается быстрой коагуляцией уплотняющихся новообразований вокруг зерен портландцемента, крайне замедляющей, несмотря на избыток воды, их дальнейшую гидратацию. Пониженная в этом случае концентрация гидроксида кальция в жидкой фазе и обволакивание зерен шлака плотной гелеобразной массой

приводят к медленной гидратации шлака, крайне медленному схватыванию и последующему твердению ШПЦ.

Нормальное, в присутствии гипса в ШПЦ, схватывание портландцемента в условиях повышенного количества воды предопределяет образование жидкого и подвижного коллоидного раствора — благоприятной среды для ускорения гидратации шлака и процессов схватывания и твердения ШПЦ. Следовательно, добавление двуводного гипса к медленно схватывающемуся ШПЦ, замедляя схватывание портландцемента, создает благоприятные условия для ускорения гидратации шлака. Повышенное содержание, сверх необходимого количества, двуводного гипса интенсифицирует твердение ШПЦ за счет дополнительного сульфатного возбуждения шлака [31, с. 142]. Оптимальное содержание двуводного гипса в ШПЦ определяется химическим составом клинкера и шлака, соотношением между ними и конкретными условиями производства вяжущего. Ряд исследований дает основание предполагать, что в таких условиях возможно образование гидрогеленита или гидрогранатов с общей формулой $C_3A_{1-x}F_xS_2H_{6-2x}$, а трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция переходит в односульфатную — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ [7, с. 416].

Таким образом, в затвердевшем ШПЦ преобладают низкоосновные гидросиликаты кальция, образующиеся в высокодисперсном гелевидном состоянии. Это отражается на его техническом свойстве — повышенной, по сравнению с портландцементом, усадочной деформации затвердевшего камня при увлажнении и высыхании. Отсутствие или незначительное количество свободного гидроксида кальция, характерное для вяжущего надлежащего состава, и переход глинозема в низкоосновные гидроалюминаты или гидрогеленит способствуют повышению сульфатостойкости ШПЦ по сравнению с обычным портландцементом.

Твердение ШПЦ при повышенных температурах 80–100 °С практически не меняет состав новообразований. В процессе твердения в автоклавах при температурах 174–200 °С и давлении насыщенного водяного пара 0,8–1,5 МПа возникает ряд иных новообразований, из которых свойства цементного камня определяют гидросиликаты состава $(1,8–2,4)CaO \cdot SiO_2 \cdot (1,0–1,25)H_2O$ и гидрогранаты. Одновременно при автоклавной обработке значительно увеличивается размер частичек, часть которых становится видимой в оптический микроскоп.

По своим физико-механическим свойствам ШПЦ близок к обычному портландцементу, но отличается более низкой стоимостью. При прочих равных условиях стоимость его на 15–20 % ниже.

Плотность ШПЦ находится в пределах 2800–3000 кг/м³. Она уменьшается с увеличением содержания ДГШ. Насыпная плотность в рыхлонасыпанном состоянии — 900–1200 кг/м³, уплотненном — 1400–1700 кг/м³.

Водопотребность ШПЦ существенно не отличается от водопотребности обычного портландцемента. В ряде случаев при равной удобоукладываемости в растворные или бетонные смеси на ШПЦ воды нужно добавлять меньше.

Водоотделение из теста, полученного затворением ШПЦ, несколько больше, чем из теста портландцемента. С увеличением тонкости помола водоудерживающая способность ШПЦ значительно возрастает. ШПЦ, имеющий удельную поверхность 400 м²/кг, характеризуются большей водоудерживающей способностью, чем общестроительный портландцемент.

Скорость схватывания зависит от химического состава используемого шлака и его соотношения с портландцементным клинкером и гипсом в вяжущем. Добавление 30–50 % шлака к быстротсхватывающемуся измельченному клинкеру без добавки двуводного гипса позволяет получать медленносхватывающийся продукт. Обычный ШПЦ с содержанием шлака 60–70 % схватывается медленнее, чем общестроительный портландцемент, но по требованию ГОСТ 31108–2016 нормативы у них одинаковые. Практически окончание схватывания ШПЦ наступает через 5–9 ч, тогда как у портландцемента — через 3–4 ч.

По прочности ШПЦ имеет классы 32,5; 42,5 и 52,5. Активность ШПЦ при одинаковой тонкости помола определяется главным образом оптимальным для данного шлака химическим и минеральным составом клинкера, как об этом говорилось выше. ШПЦ характеризуется относительно медленным нарастанием прочности, что особенно заметно при испытании образцов из пластичного раствора. В отдаленные сроки твердения прочность обычного ШПЦ возрастает, а через 2–3 мес может даже превосходить прочность портландцемента той же активности.

Обычный ШПЦ по сравнению с портландцементом при схватывании и твердении более чувствителен к влиянию температуры окружающей среды. При пониженных температурах 2–6 °С его схватыва-

ние и твердение значительно замедляются, а при тепловлажностной обработке резко ускоряются. Термообработка бетонов на ШПЦ при 80–95 °С способствует ускорению процессов твердения, причем через 28 сут прочность пропаренных бетонов в 1,5–2 раза превосходит прочность тех же бетонов, твердевших при нормальной температуре.

Активность обычных ШПЦ и портландцементов, измельченных до удельной поверхности 300 м²/кг, при длительном хранении изменяется примерно одинаково. Отрицательное влияние хранения на прочностные показатели ШПЦ проявляются значительно сильнее при сжатии, чем при изгибе. У ШПЦ с содержанием 70–85 % шлака иногда наблюдается сохранение и даже небольшое увеличение прочностных показателей. Подобное становится возможным, если в шлаках, используемых для производства вяжущего, содержится большое количество извести, которое постепенно приходит в норму за счет карбонизации, причем чем выше их удельная поверхность, тем быстрее это происходит.

Быстротвердеющий ШПЦ при хранении вследствие высокой удельной поверхности относительно быстро теряет активность и особенно способность к интенсивному росту прочности в первые 1–3 сут. В связи с этим такие ШПЦ необходимо применять в первые 5–7 сут после изготовления, в крайнем случае — не позднее двух недель, поскольку за это время его прочность снижается относительно мало.

При своем твердении ШПЦ обычно отличаются равномерным изменением объема, даже при использовании клинкеров с повышенным КН, содержащих до 3,5 % свободной извести, соответственно, не пригодных для производства общестроительного портландцемента. Свободная известь в ШПЦ связывается шлаком и не вызывает неравномерности изменения объема. Кроме того, ШПЦ менее чувствительны к повышенным добавкам гипса.

Тепловыделение ШПЦ в начальные сроки твердения значительно меньше, чем у портландцемента, что является существенным фактором при строительстве массивных бетонных и железобетонных сооружений. Тепловыделение размолотого ДГШ при затворении его водой примерно в 39–50 раз меньше, чем у портландцемента. Если к такому шлаку перед затворением добавить клинкер и двуводный гипс, то и в этом случае его тепловыделение будет примерно в три раза меньше. Соответственно, чем больше в ШПЦ шлака, тем меньше его тепловыделение.

Усадка и набухание ШПЦ при одинаковой тонкости помола характеризуется примерно такими же показателями, что и у общестроительного портландцемента. С увеличением содержания в клинкере C_2S и повышением тонкости помола усадка и набухание возрастают.

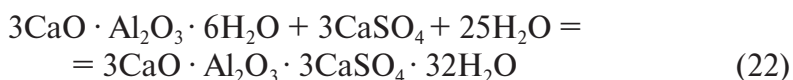
Быстротвердеющий ШПЦ из-за высокой удельной поверхности обладает повышенной усадкой, которая через 3 мес достигает 0,6–0,7 мм/м. Соответственно, его нельзя применять в тех областях строительства, где предъявляются особые требования к значению усадочных деформаций, например, при устройстве дорожных покрытий в условиях сухого и жаркого климата.

По интенсивной миграции влаги бетоны на ШПЦ и портландцементе практически равноценны. В связи с пониженным содержанием гидроксида кальция в продуктах твердения ШПЦ он, подобно пуццолановому цементу, более стоек в мягких пресных водах, чем портландцемент. В связи с этим для частей сооружений, постоянно находящихся в речной воде, предпочтительнее ШПЦ.

Агрессивность таких вод проявляется прежде всего в выщелачивании из цементного камня $Ca(OH)_2$ — наиболее растворимого из продуктов твердения цемента — и зависит от мягкости и растворяющей способности воды. Кислые и углекислые воды, одинаково вредно влияющие не только на гидроксид кальция, но и на другие кальциевые соединения, разрушительно действуют на все гидравлические цементы.

При использовании сооружений в морских, грунтовых и других минерализованных водах, растворенные в этих средах соли взаимодействуют с определенными новообразованиями затвердевшего цементного камня и таким образом оказывают определенное агрессивное действие на него. При этом наиболее агрессивными из содержащихся в природных водах солей являются различные сульфаты. Стойкость ШПЦ в сульфатных водах выше, чем у портландцемента, и примерно такая же, как у пуццоланового цемента.

В затвердевший бетон сульфаты могут попасть тремя путями. Растворенный сульфат кальция — гипс, находящийся непосредственно в агрессивной среде либо образующийся в результате обменных реакций других сульфатов с выделяющимся при твердении цемента гидроксидом кальция, взаимодействует с входящими в состав цементного камня гидроалюминатами кальция и с водой:



Продуктом реакции (22) является труднорастворимое соединение — гидросульфоалюминат кальция. Низкая предельная концентрация этого соединения: 0,045 г CaO/л и 0,11 г CaSO₄/л — свидетельствует о стабильном существовании его в твердом состоянии при низкой концентрации сульфата. Это возможно даже при минимальном содержании в жидкой фазе затвердевшего цемента оксида кальция. Гидросульфоалюминат кальция в последующем кристаллизуется в порах затвердевшего цементного камня, увеличиваясь в объеме примерно в 4,76 раза, что разрушает цемент.

Агрессивное действие растворенных сульфатов на цементный камень иногда может проявляться в результате взаимодействия аниона SO₄²⁻ и катиона Ca²⁺, например по реакции:



В реакции (23) Ca(OH)₂ — продукт гидратации портландцемента, а Na₂SO₄ — соль, содержащаяся в грунтовых водах. Образующийся при этом сульфат кальция кристаллизуется в виде двуводного гипса и запускает реакцию (22).

Возможен подсос сульфатного раствора через капилляры бетона из подводной части гидротехнического сооружения в надводную с последующим испарением из него воды. В этом случае будет происходить интенсивное накопление и рост кристаллов солей, в частности гипса, что приведет к разрушению конструкции независимо от наличия какого-либо вида химической коррозии. Во всех случаях образующийся гидросульфоалюминат кальция имеет один и тот же состав, а объем его исходных компонентов — несколько меньше.

Значительное снижение концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе твердеющего ШПЦ уменьшает возможность образования гидросульфоалюмината кальция при проникновении сульфатных вод, поэтому в затвердевшем цементном камне не возникают вредные объемные деформации, разрушающие его структуру. Этим объясняется более высокая стойкость бетонов на ШПЦ в минерализованных сульфатных водах.

Сохранность арматуры в бетонах на ШПЦ удовлетворительная и почти такая же, как в бетонах на портландцементе. Для производства предварительно напряженных железобетонных изделий ШПЦ не применяется из-за медленного нарастания прочности.

Жаростойкость ШПЦ значительно выше, чем у портландцемента. ШПЦ способен без снижения прочности выдерживать длительное воздействие высоких температур 600–800 °С, что объясняется пониженным содержанием в нем свободного гидроксида кальция.

Морозостойкость ШПЦ ниже морозостойкости портландцемента. Она уменьшается с увеличением содержания шлака. Это объясняется меньшей плотностью и повышенной водопроницаемостью бетонов на ШПЦ. Они обычно выдерживают 50–100 циклов замораживания и оттаивания. В связи с этим ШПЦ не рекомендуется для конструкций, работающих в особенно суровых условиях, например, плитах-оболочках гидротехнических сооружений, размещаемых в зоне меняющегося уровня воды и систематически замерзающих и оттаивающих в водонасыщенном состоянии.

ШПЦ применяется в основном в тех же областях строительства, что и портландцемент. Вследствие пониженного тепловыделения и повышенной жаростойкости его предпочитают портландцементу при изготовлении бетонов для массивных сооружений, а также конструкций горячих цехов. Повышенная сульфатостойкость, пониженное тепловыделение позволяют эффективно его использовать в гидротехническом морском и речном строительстве. Однако, в отличие от портландцемента, он не эффективен в частях сооружений, подвергающихся попеременному замораживанию и оттаиванию.

ШПЦ применяют при производстве сборных железобетонных изделий, в частности с использованием тепловлажностной обработки. Быстротвердеющий ШПЦ рекомендуется при изготовлении сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций, когда необходима высокая прочность в начальные сроки.

8.4. Вопросы для самоподготовки

1. Какие вяжущие вещества называются ШПЦ?
2. Какие шлаки применяют для производства ШПЦ?
3. Какие характеристики есть у ДГШ?
4. Какой минеральный состав у кислых ДГШ?
5. С какой целью необходимо гранулировать доменные шлаки?

6. Какие способы грануляции ДГШ существуют? Перечислите их достоинства и недостатки.
7. Каковы особенности взаимодействия ДГШ с водой?
8. Зачем требуется щелочное возбуждение ДГШ при гидратации?
9. Перечислите особенности производства ШПЦ.
10. Какие процессы идут при гидратации ШПЦ?
11. Какие типы и подтипы ШПЦ существуют?
12. Назовите свойства ШПЦ.
13. Какие классы прочности существуют у ШПЦ?
14. В чем отличие свойств ШПЦ и общестроительного портланд-цемента?
15. Каковы области применения ШПЦ?

9. ТАМПОНАЖНЫЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ

Требования к тампонажным портландцементам ○ Классификация, состав
и свойства тампонажных портландцементов ○ Гидратация тампонажных портландцементов

Тампонажные портландцементы — цементы, образующие вяжущие системы, предназначенные для изоляции пластов, а также крепления обсадных колонн и другой арматуры при бурении и эксплуатации скважин и других глубинных подземных сооружений. Бурение нефтяных или газовых скважин дает возможность связать соответствующий пласт с поверхностью. Однако для извлечения полезных ископаемых необходимо обеспечение долговечного канала, соединяющего продуктивный горизонт с резервуарами, установленными на расстоянии от устья скважины. Чтобы канал мог обеспечить беспрепятственную транспортировку жидкости или газа, нужно разобшить пласты горных пород и закрепить стенки скважины, что создаст условия ее длительной эксплуатации.

Для крепления применяют металлические трубы, которые свинчиваются в колонну и опускаются в пробуренную скважину на определенную глубину. Эти трубы и колонны получили название обсадных. Обсаженный колонной труб ствол скважины сохраняет круглое сечение в течение всего периода дальнейшего бурения или эксплуатации.

Для разобширения пластов в обсадную колонну закачивают цементный раствор, который вытесняет находящийся в ней буровой раствор, и продавливают в затрубное пространство на расчетную высоту (рис. 26). Процесс транспортирования (закачивания) цементного раствора в затрубное пространство называют процессом цементирования скважин [33, с. 3].

Цементирование скважин — наиболее ответственный этап их строительства. Значение цементировочных работ обуславливается тем, что они являются заключительным процессом, и неудача при их выполнении может свести к минимуму всю предыдущую работу. Недоброка-

чественное цементирование нередко является причиной газопроявлений, открытых нефтяных и газовых фонтанов, наносящих серьезный экологический ущерб. Оно приводит к неправильной оценке запасов нефти и газа в продуктивных пластах, является причиной перетоков нефти и газа в пласты, имеющие меньшее давление, способствует обводнению продуктивных горизонтов.

Для цементирования нефтяных и газовых скважин используется цементный раствор — смесь вяжущих материалов, затворенных определенным количеством воды, часто с добавками химических реагентов. В связи с появлением растворов, твердая фаза которых представлена не только портландцементом, а иногда и исключает его, правильнее называть их тампонажными растворами. Соответственно, тампонажным растворам можно дать более общую формулировку: растворы, получаемые после затворения тампонажного цемента водой или иной жидкостью, с добавками (или без них) для повышения качества раствора и затвердевшего камня или облегчения проведения технологического процесса.

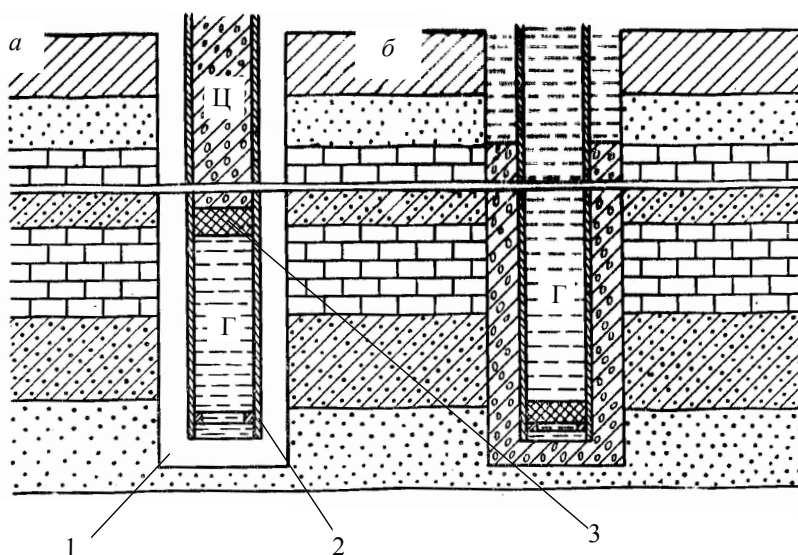


Рис. 26. Схема процесса закачки тампонажного портландцемента в затрубное пространство:

начальный этап (а); конечный (б); затрубное пространство (1); обсадная колонна (2); цементная пробка (3); тампонажный портландцемент (Ц); буровой шлам (Г) [33, с. 4]

Тампонажный портландцемент — продукт, состоящий из одного или нескольких вяжущих (портландцемента, шлака, извести, органических материалов), минеральных (кварцевый песок, асбест, глина, шлак) или органических (хлопковые очесы, отходы целлюлозного производства) добавок, дающих после затворения водой или иной жидкостью раствор, а затем камень с определенными свойствами. В этой главе рассмотрены только тампонажные цементы, получаемые на основе портландцемента.

9.1. Требования к тампонажным портландцементам

Требования к тампонажным материалам в основном определяются геологическими условиями в скважинах. Проблема выбора материала сложна: он должен оставаться подвижным во время транспортирования в затрубное пространство и затвердевать сразу после прекращения транспортирования. Получаемый в результате твердения камень должен иметь определенные физико-механические свойства, причем процессы твердения должны протекать в скважине, где температура и давление изменяются с глубиной, имеются высоконапорные и поглощающие пласты, пласты с минерализованными водами, нефтью или газом. Очевидно, что при таких условиях один тип цемента или одна и та же рецептура тампонажного раствора не могут быть одинаково приемлемыми, не могут отвечать всем требованиям, связанным с разнообразием условий, даже в одной скважине.

К наиболее важным геологическим условиям, определяющим выбор тампонажных материалов, относят температуру, давление и состав пластовых минерализованных вод. На разбуриваемых площадях Российской Федерации забойные температуры изменяются в очень широких пределах.

Глубина, ниже которой практически не сказывается влияние поверхностной температуры, называется глубиной «нейтрального слоя». Для различных районов подобная глубина изменяется от 15 до 30 м. Ниже его температура непрерывно возрастает с увеличением глубины. Так, в районах Краснодарского края в интервале залегания терригенных третичных и отчасти меловых отложений достигнуты глубины в 4 500—6 000, на которых температура окружающих пород — 190—200 °С. В тре-

тичных и меловых отложениях нефтегазовых районах Ставропольского края геометрический градиент температуры, то есть изменение температуры окружающих пород при углублении на следующие 100 м, находится в пределах 3,48–8,61 °C/100 м. В майкопских отложениях геометрический градиент возрастает до 10,7 °C/100 м, на Балтийском щите, по расчетам П. А. Вислобицкого, — на глубине 7 000 м температура составит 80 °C, на 10 000—188 °C, а на 15 000—217 °C. На Урале по расчетам предполагаются температуры на 5 000, 14 000 и 15 000 м соответственно 152, 307 и 321 °C. На Курильской гряде на глубинах 9 000, 11 000, 13 000 и 15 000 температуры 425, 488, 549 и 580 °C. В Прикаспийской впадине на глубинах 10 000 и 15 000 температуры 240 и 328 °C, согласно расчетам [33, с. 80].

Высокие температуры оказывают существенное влияние как на технологию проводки и крепления скважин, так и на выбор применяемых материалов. Увеличение глубин приведет к повышению роли температуры в процессах, связанных с бурением и тампонированием скважин, поэтому правильная оценка температуры имеет первостепенное значение.

В земной коре действует горное давление, характеризующее естественное напряженное состояние горных пород и давление флюидов, находящихся в горных породах. Эти давления определяют необходимые параметры промывочных жидкостей и усилия, действующие на обсадные колонны, забойное и устьевое оборудование скважин.

Горное давление как существующее в породах напряжение вызывается действием сил тяжести вышележащих пород, тектоническими процессами, изменениями температурного поля, физико-химическими процессами образования и превращения горных пород. Различают вертикальную и горизонтальную составляющие горного давления, которые называют полным и боковым горным давлением соответственно. При оценке величины горного давления исходят из того, что основную роль играют силы тяжести, а остальные факторы имеют подчиненное значение. В процессе проходки скважин наибольший интерес представляет боковое давление, поскольку его величина определяет напряженное состояние стенок скважины, однако определение такого давления затруднительно, поскольку необходимый для этого коэффициент бокового давления неизвестен.

При цементировании скважин необходимо знать статическую и динамическую температуры. Первая — температура пород нетронутого

массива. В скважине температура забоя принимается близкой к статической, если буровой раствор в ней не циркулирует 2–4 сут. Под динамической понимается установившаяся постоянная температура в скважине на некоторой глубине в процессе циркуляции в ней бурового раствора. Практически считается, что постоянная динамическая температура устанавливается в скважине после одного–двух циклов циркуляции бурового раствора. Она всегда ниже статической, величина разности зависит от ряда геолого-техноческих и технологических условий и составляет для скважин глубиной до 6000 м 10–40 °С.

Рецептура тампонажного портландцемента для первичного цементирования подбирается с учетом динамической температуры. Для проведения повторных цементирований исходят из статической температуры.

Важное значение как в процессе цементирования скважины, так и при твердении камня из тампонажного портландцемента имеет давление. При цементировании оно зависит от разности плотностей бурового раствора и тампонажного цемента, а также гидравлических сопротивлений, возникающих при движении растворов. Таким образом, подбирать рецептуры вяжущих и определять их физико-механические свойства необходимо при совместном воздействии температуры и давления.

Минерализованные воды, находящиеся в пластах, могут привести к ускорению схватывания движущегося в затрубном пространстве тампонажного портландцемента, а совместно с действием температуры и давления — разрушить затвердевший цементный камень. По классификации Г. М. Сухарева, воды нефтяных и газовых месторождений могут подразделяться:

- на сульфатно-натриевые;
- гидрокарбонатно-натриевые;
- хлормagneиные;
- хлоркальциевые [33, с. 83].

На нефтяных месторождениях наиболее распространены гидрокарбонатно-натриевые, среди которых на нефтяных промыслах нашей страны встречаются воды, относящиеся к подгруппам хлоридно-щелочных и сульфатно- хлоридно-щелочных.

Газы, содержащиеся в подземных водах, существенно влияют на их агрессивность. В водах зон затрудненного водообмена чаще всего встречаются углеводородные газы, углекислый газ, сероводород. При повышении температуры их реакционная способность возрастает.

Таким образом, к тампонажным цементам предъявляют следующие требования. Растекаемость цементного теста — одно из наиболее важных свойств, поскольку определяет способность вяжущего легко прокачиваться по трубам в течение времени, необходимого для проведения процесса цементирования. Данное свойство определяется природой вяжущего, тонкостью помола, водоцементным отношением, количеством и видом добавок, степенью их загрязненности.

Плотность тампонажного портландцемента также является одной из важнейших характеристик. В процессе цементирования скважины она практически единственный критерий оценки качества вяжущего. Колебания плотности при цементировании указывают на его водоцементное отношение. Такие колебания считаются нарушением технологического режима процесса и могут привести к осложнениям, в частности к повышению давления при цементировании. На практике особенно трудно придерживаться заданной рецептуры при затворении цементов, дающих облегченные тампонажные растворы. Уменьшение плотности вяжущего приводит к увеличению водоцементного отношения, что является причиной его ускоренного загустевания и ухудшению свойств цементного камня. Учитывая, что водоцементное отношение определяет и другие физико-механические свойства, становится понятным необходимость строгого контроля плотности тампонажных портландцементов.

Плотность облегченных тампонажных портландцементов должна находиться в пределах $1\,100\text{--}1\,600\text{ кг/м}^3$, утяжеленных $2\,000\text{--}2\,300\text{ кг/м}^3$ [33, с. 3]. Как видно из этих данных, кроме водоцементного отношения плотность вяжущего может изменяться вводимыми добавками. Особенно сильно ее изменяют пористые добавки, вводимые для понижения данного показателя и получения облегченных тампонажных портландцементов. Облегчение тампонажных вяжущих, закачиваемых в глубокие скважины, сводится, как правило, к введению в них больших количеств воды и добавок, способных ее удержать — бентонитовой глины, тонкоизмельченных горных пород типа опоки, трепела или туфа.

Для цементирования скважин, особенно глубоких высокотемпературных, необходимо устанавливать изменение загустевания тампонажных цементов во времени в процессе их перемешивания и транспортировки в затрубное пространство. Для этих целей вводят понятие времени загустевания, своеобразный аналог сроков схватывания об-

щестроительного портландцемента. Это время подбирается исходя из конкретных условий. Если время загустевания велико, его можно сократить с помощью добавок, способствующих интенсификации процессов структурообразования. Если, наоборот, мало — используют замедлители схватывания цемента. В зависимости от квалификации инженерно-технического персонала и операторов, состояния техники и технологии цементирования для проведения процесса цементирования глубокой скважины требуется 1,5–2,5 ч.

Загустевание тампонажных портландцементов зависит от минерального состава вяжущего, тонкости помола, используемой добавки, температуры и изменения давления в скважине. Повышенное содержание в клинкере трехкальциевого алюмината может привести к резкому загустеванию цементного теста и образованию пасты. Однако при дальнейшем интенсивном перемешивании она разжижается. Повышение количества β - C_2S замедляет данный процесс, поскольку двухкальциевый силикат медленно гидратируется.

Увеличение тонины помола вяжущего ускоряет загустевание системы цемент–вода, а увеличение водоцементного отношения — замедляет. При пониженном водоцементном отношении время загустевания меньше.

При температурах до 80 °С введение добавок в тампонажные цементы при сохранении водоцементного отношения сокращает время загустевания. Если вместе с ними вводится определенное количество воды для их смачивания, время загустевания увеличивается.

С ростом температуры время загустевания уменьшается, и при 100 °С составляет около 15–30 мин. Повышение давления также уменьшает значения данного показателя. При 100 МПа процесс загустевания идет настолько быстро, что не помогает даже введение соответствующих добавок к тампонажному цементу [33, с. 132]. Резкое многократное понижение давления также ускоряет процесс.

Увеличение времени загустевания тампонажного цемента может быть достигнуто введением добавок — замедлителей процессов структурообразования. Их качество и количество необходимо подбирать по условиям конкретной скважины. Кроме того, на их выбор оказывают влияние такие факторы, как фазовый состав вяжущего и технология цементирования скважины.

При определении времени загустевания тампонажных портландцементов необходимо понимать, что при цементировании скважин поль-

зуются промывочными и буферными жидкостями, смешивание с которыми приводит к образованию густой пасты, эффективная вязкость которой в десятки и сотни раз больше вязкости исходных компонентов. Загустевание раствора при этом приводит к увеличению давления при цементировании скважин. Сгущение при смешивании глинистых и тампонажных растворов не всегда одинаково и опасно. Оно определяется составом твердой фазы и их химической обработкой. Иногда вместо паст образуются растворы, по вязкости незначительно отличающиеся от исходных компонентов. При движении по трубам такие смеси способны разжижаться, и заметного повышения давления при этом не наблюдается. Соответственно, при необходимости выбора буферной жидкости, разделяющей глинистый и тампонажный раствор, необходимо принимать во внимание свойства двух первых материалов и способность их загустевать при смешивании.

При смешивании тампонажного и промывочного раствора наблюдаются общие для всех составов явления:

- при перемешивании или движении по трубам полученной пасты наблюдается ее постоянное разжижение, величина которого зависит от состава и вида добавок компонентов смеси;
- шлаковые растворы вызывают гораздо меньшее сгущение промывочных, чем портландцементные. Смеси, содержащие шлак, разжижаются быстрее;
- добавка к тампонажному портландцементу песка, утяжеляющих или облегчающих компонентов уменьшает сгущение;
- добавка к промывочным растворам нефти или сульфанола уменьшает сгущение.

Поскольку промывочные растворы подвергаются сложной химической обработке, то рассмотреть все комбинации реагентов невозможно.

При закачивании цементного состава в скважину необходимо обеспечить точность подсчета объема прокачиваемого цемента, а также бесперебойность работы насосов. В этом случае серьезные проблемы вызывает вспенивание тампонажного портландцемента, которое возможно при обработке его различными химическими реагентами, например пластификаторами. Образующаяся пена затрудняет работу и дает неверное представление об объемах закачиваемого цемента и его плотности. Соответственно, вспенивание вяжущего должно быть минимальным. В связи с этим необходимо предварительно определить в лаборатории способность материала к пенообразованию.

Еще одним важным фактором тампонажного портландцемента является его седиментационная устойчивость, определяемая по водоотделению цементного теста. Результатами неустойчивости цементного теста является его расслоение и образование зон воды, получения цементного камня разной структуры в затрубном пространстве скважины. Радикальным мероприятием повышения стабильности является уменьшение его водоотделения.

При установлении предельно допустимого водоотделения исходят из двух основных положений:

- сохранение прокачиваемости тампонажного портландцемента в течение всего процесса цементирования;
- влияние проникновения фильтрата теста в продуктивный пласт на изменение его коллекторских свойств.

При водоотделении тампонажный цемент загустевает и, отдавая определенное количество отфильтрованной воды, может начать хуже прокачиваться. Проникновение фильтрата в продуктивный пласт ухудшает его проницаемость, что приводит к удлинению периода освоения скважины.

Процесс водоотделения цементного теста при действии на него перепада давлений иногда называют водоотдачей. Ее скорость зависит от принятого водоцементного отношения, она обратно пропорциональна квадрату удельной поверхности, тонкости помола вяжущего, количеству и виду добавки. При постоянной температуре и повышении давления до 5 МПа водоотдача увеличивается. Изменение температуры от 20 до 250 °С повышает ее скорость, так как изменяются вязкость воды и скорость гидратации.

Величина водоотдачи существенно зависит от перепада и величины абсолютного давления над фильтратом и под ним. Если под фильтратом давление равно атмосферному, то в диапазоне 10–25 МПа водоотдача остается практически постоянной, дальнейшее повышение давления до 40 МПа заканчивает данный процесс в течение 1–2 мин. Для цементирования скважин лучшим тампонажным цементом считается тот, у которого нет водоотдачи, либо она незначительна.

Прочность портландцементного камня является на сегодняшний день основной оценочной характеристикой тампонажных портландцементов. Механические свойства цементного камня характеризуются в нашей стране пределом прочности на изгиб стандартных образцов-балочек. Однако в отличие от общестроительного портландцемента испытания на прочность проводят в возрасте 1 или 2 сут в зависимости от типа

тампонажного портландцемента. Производственный опыт показывает, что для случаев проведения первичного цементирования обсадных колонн требования прочности цементного камня могут быть понижены.

Прочностные показатели портландцементного камня зависят от химического и минерального состава тампонажного портландцемента, его тонкости помола, водоцементного отношения, наличия добавок, условий твердения и температуры. Зависимость от химического и минерального составов вяжущего проявляется при длительном твердении. Этот фактор определяет формирование гелевой и кристаллической фазы затвердевшего камня и их соотношение. В начале твердения рост прочности связан с гидратацией трехкальциевого силиката, ее скоростью и глубиной. В более поздние сроки прочностные характеристики связаны с гидратацией двухкальциевого силиката.

Прочность портландцементного камня быстрее нарастает при использовании вяжущих с высокой удельной поверхностью. В этом случае ускоряются реакции гидролиза и гидратации. Однако бесконечно увеличивать ее невозможно, поскольку это приводит к повышению как количества воды затворения, так и стоимости тампонажного портландцемента. Удельная поверхность последних обычно находится в пределах 200–400 м²/кг. Однако для работы при высоких температурах и давлениях предпочтительнее иметь вяжущее не высокой удельной поверхности, а определенного гранулометрического состава.

Добавки — ускорители твердения — в большинстве случаев способствуют повышению начальной прочности, однако с увеличением сроков твердения прочность цементного камня обычно снижается раньше, чем у бездобавочного. В зависимости от условий твердения минеральные добавки могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на прочностные показатели цементного камня. При обычных условиях кварцевый песок, кремнезем или опока не способствуют увеличению начальной прочности, а при температурах свыше 110–120 °С они же становятся активными материалами, вступающими в реакцию (6). Образующиеся в результате гидросиликаты кальция увеличивают прочность цементного камня.

Глинистые материалы и их смеси практически во всех случаях снижают прочностные показатели. Это наблюдается при смешивании тампонажного цемента с бентонитовым порошком в сухом состоянии, при затворении первого глинистым раствором или смешивании портландцементного и глинистого растворов в затрубном простран-

стве. Последнее иногда прослеживается на довольно значительных расстояниях, а соотношение их объемов непостоянно, что приводит не только к уменьшению, но и непостоянству физико-механических свойств как по глубине, так и по сечению затрубного пространства скважины. В местах скопления глинистого раствора или на контакте его с портландцементным образуются трещины, расслоения, каналы. Масса при этом не имеет не только прочности, но иногда и связности. Глинистые включения в цементный камень приобретают пористую структуру, имеют высокую проницаемость.

Температура и давление оказывают существенное влияние на прочность портландцементного камня. При 22 °С она увеличивается с увеличением времени твердения. При этом увеличение давления также повышает прочность.

При 75 °С прочность повышается с увеличением времени твердения, но к 3—4 сут наступает ее стабилизация, а через 60—120 сут начинается снижение. Давление при этом вносит некоторые изменения: ранняя прочность повышается, поздняя остается стабильной и не меняется.

Температура 110 °С приводит к повышению прочности с увеличением времени твердения, но ее рост замедляется и снижаются абсолютные значения. Давление при этом никак не влияет на прочностные показатели.

При 140 и 200 °С механическая прочность портландцементного камня невысока, наблюдается тенденция ее снижения с увеличением времени твердения. Давление либо не оказывает никакого влияния, либо способствует падению прочностных показателей [33, с. 144].

Приведенные выше данные типичны для тампонажных портландцементов, но в некоторых случаях падение прочностных показателей может быть очень резким. Например, если вяжущее не полностью гидратировалось, а при 100 °С ему на это надо около двух суток, то давление способствует повышению прочности затвердевшего портландцементного камня. Однако если в результате температурного воздействия большая часть вяжущего успела гидратироваться, то давление снизит прочность камня. При определенных оптимальных условиях прочностные показатели можно повышать медленно, но долго — несколько десятилетий, что указывает на незаконченность процесса твердения. При высоком водоцементном отношении гидролиз и гидратация проходят более глубоко и активно, но прочность портландцементного камня падает. Высокие температуры и давление снижают прочност-

ные характеристики тампонажного портландцемента, твердеющего 1–2 сут, если у него повышается удельная поверхность.

Плотный непроницаемый цементный камень, не ухудшающий свойства под действием различных факторов: условий твердения, пластовых вод и ряда других, — обладает значительно большей устойчивостью к агрессивным водам вследствие высокой коррозионной устойчивости. Обсадные трубы, обычно корродируемые пластовыми водами, при этом лучше сохраняются. При определенных условиях проницаемость цементного камня может являться причиной обводнения скважин, перетока нефти и газа из продуктивных горизонтов, о чем говорилось выше. При установлении фильтрации вод или газа через него разрушение камня интенсифицируется. Его проницаемость зависит от ряда факторов.

При постоянном химическом и минеральном составе цемента существенное влияние на проницаемость цементного камня оказывает скорость твердения тампонажного портландцемента. С ее увеличением при нормальных условиях проницаемость интенсивно уменьшается. Существенно на этот параметр влияют температура и давление, при которых происходит твердение вяжущего. Кроме того, влияют присутствующие в воде затворения соли и механические примеси.

При 22 °С проницаемость повышается с увеличением сроков твердения. Начиная с 75 °С она мала и изменяется в небольших пределах, а при 110 °С не меняется. Более высокие температуры приводят к резкому возрастанию проницаемости цементного камня.

Повышение водоцементного отношения приводит к увеличению объема и количества капиллярных пор. В ходе гидратации они заполняются гелевой составляющей, имеющей незначительную проницаемость. Увеличение давления при этом приводит к увеличению проницаемости.

9.2. Классификация, состав и свойства тампонажных портландцементов

ГОСТ 1581–2019 «Портландцементы тампонажные. Технические условия» определяют следующие типы этих вяжущих. По вещественному составу они подразделяются:

- на тампонажный бездобавочный портландцемент — I;

- тампонажный бездобавочный портландцемент с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,444 — I-G;
- тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,384 — I-H;
- тампонажный портландцемент с минеральными добавками от 6 до 20 % — II;
- тампонажный портландцемент со специальными и минеральными добавками от 6 до 70 %, регулирующими плотность цементного теста — III.

По плотности цементного теста цемент типа III подразделяют на облегченный — Об и утяжеленный — Ут.

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

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

По сульфатостойкости цементы типов I, II и III подразделяют:

- на обычный (требования по сульфатостойкости не предъявляют);
- сульфатостойкий — СС.

Типы I-G и I-H по этому же показателю подразделяют на:

- высокой сульфатостойкости — СС-1;
- умеренной сульфатостойкости — СС-2 [34, с. 2].

Портландцементный клинкер по химическому составу должен соответствовать технологическому регламенту. Содержание основных оксидов в нем должно быть, мас. %: 60,0–66,0 CaO; 18,0–25,0 SiO₂; 4,0–8,0 Al₂O₃; 0,5–5,0 Fe₂O₃ [33, с. 97]. Массовая доля оксида магния в клинкере не должна быть более 5,0 %. Содержание в цементах типов I-G, I-H высокой сульфатостойкости, мас. %:

- трехкальциевого силиката должно быть не менее 48 и не более 65,
- трехкальциевого алюмината — не более 3;
- сумма четырехкальциевого алюмоферрита и удвоенного содержания C₃A не более 24.

В цементах типов I-G, I-H умеренной сульфатостойкости содержание клинкерных минералов, мас. %:

- трехкальциевого силиката — 48–58;
- трехкальциевого алюмината — не более 8.

Клинкера для сульфатостойких тампонажных цементов типов I, II и III должны содержать трехкальциевого алюмината не более 5 % и суммы C_3A и C_4AF не более 22 %.

Тампонажные портландцементы типов I, I-G и I-H не должны содержать добавок (табл. 25). В типах II и III добавок осадочно-го происхождения должно быть не более 10 % от массы вяжущего. Вещественный состав тампонажных портландцементов характеризуют содержанием основных компонентов в цементе, содержание которых превышает 6 % от общей суммы основных и вспомогательных компонентов, кроме гипсового камня, вводимого сверх 100 % от массы цемента. Физико-механические свойства приведены в табл. 26, 27 и 28.

По своим химическим параметрам тампонажный портландцемент типа I должен характеризоваться потерей массы при прокаливании не более 5,0 % и массовой долей нерастворимого остатка также не более 5,0 %. У типов I-G и I-H эти показатели 3,0 и 0,75 % соответственно. Эти же типы должны характеризоваться массовой долей оксида серы не более 3,0 % и суммой щелочных оксидов в пересчете на Na_2O не более 0,75 %. Типы I, II и III должны содержать оксида серы не менее 1,5 и не более 3,5 %. Все типы тампонажных портландцементов должны содержать не более 0,1 % хлорид-иона.

Специальные добавки, вводимые в тампонажные портландцементы, в том числе добавки — интенсификаторы помола, применяются для регулирования тампонажно-технических свойств цемента, скорости его твердения, плотности цементного теста, придания цементному камню свойств расширения, гидрофобных свойств. Специальные добавки не должны вызывать коррозию или разрушение цементного камня в условиях его применения.

Таблица 25

Вещественный состав тампонажных портландцементов всех типов, мас. %

Тип	Клинкер	Добавки	
		минеральные	специальные и минеральные
I	100	не допускается	
I-G	100	не допускается	
I-H	100	не допускается	
II	80–94	6–20	—
III	30–94	—	6–70

Таблица 26

Физико-механические свойства тампонажных портландцементов типов I–III

Показатель	Значения при температуре применения				
	низкие и нормальные		умеренные и высокие		
	I, II	III-Об	I, II	III-Об	III-Ут
Прочность при изгибе, МПа, не менее, в возрасте, сут:					
1			3,5		
2	2,7	0,7		1,0	2,0
Водоотделение, мл, не более	8,7	7,5	8,7	7,5	2,0
Растекаемость цементного теста, мм, не менее	200				
Время загустевания, до консистенции 30 Вс*, мин, не менее	90				

*Единицы консистенции Вердена.

Таблица 27

**Плотности цементного теста
для тампонажного портландцемента типа III, кг/м³**

Облегченный		Утяжеленный	
обозначение	ρ	обозначение	ρ
Об 1	1100	Ут 0	2000
Об 2	1200	Ут 1	2100
Об 3	1300	Ут 2	2200
Об 4	1400	Ут 3	2300
Об 5	1500	—	—
Об 6	1600	—	—

Таблица 28

**Физико-механические свойства тампонажных портландцементов
типов I-G и I-H**

Показатель	Не менее	Не более
Прочность на сжатие, МПа через 8 ч, при температуре, °С:		
38	2,1	—
60	10,3	—
Содержание свободной жидкости, мас. %	—	5,9
Консистенция цементного теста через 15–30 мин режима испытания, Вс	—	30
Время загустевания, до консистенции 100 Вс, мин	90	120

Содержание добавок, вводимых в цемент типа III при помоле или перемешивании, подбирается в зависимости от проектируемых тампонажно-технических свойств. Введение каких-либо добавок в цементы типа I-G и 1-H не допускается.

Содержание добавок, вводимых в цементы типа I и II при помоле или перемешивании, должно быть не более, мас. %:

- ускорителей твердения 0,5;
- замедлителей загустевания 0,3;
- пластифицирующих или гидрофобизирующих 0,5;
- водоудерживающих 1,5;
- расширяющихся 5,0;
- интенсификаторов помола 1,0 [34, с. 5].

9.3. Гидратация тампонажных портландцементов

Поскольку химический и минеральный состав тампонажного портландцемента не отличаются от общестроительного, то и процессы гидратации в нем должны протекать те же, что представлены в реакциях (17)– (21). Однако при повышении температуры гидролиз и гидратация ускоряются, при этом появляются новые соединения.

В цементных образцах, твердеющих при высоких температурах (прочность которых понижается, по сравнению с контрольными, твердеющими в нормальных условиях), обнаруживается α -гидрат двухкальциевого силиката. С повышением температуры и давления образуются гидрогранаты составов $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Эти же соединения фиксируются и при нормальных условиях, но в условиях скважины их образование идет сложнее с появлением промежуточных метастабильных фаз.

Результатом гидратации трехкальциевого силиката при давлении является гидросиликат состава C_3SH_2 или однокальциевый гидросиликат с небольшим количеством двухкальциевого гидросиликата. При температуре 200 °С и давлении 70 МПа гидролиз C_3S не заканчивается даже через 8 ч, продуктами гидратации являются C_3SH_2 и остатки негидротированного трехкальциевого силиката. При увеличении времени твердения до 6–7 сут C_3SH_2 частично переходит в $\text{C}_2\text{SH(B)}$ и $\text{C}_2\text{SH(C)}$ при постоянном наличии гидроксида кальция.

Гидратация двухкальциевого силиката даже при высоких температурах и давлении протекает медленно. Через 8 ч твердения образец почти полностью состоит из C_2S с возможным частичным переходом в C_2SH . Через 7 сут в образце фиксируются C_2S , $C_2SH(A)$ и $C_2SH(C)$. Все новообразования характеризуются малой прочностью.

Продуктами гидратации трехкальциевого алюмината при данных условиях являются C_3AH_6 и C_3AH_{12} , а через двое суток к ним добавляется C_3AH . Также, как и в предыдущем случае, все эти гидраты имеют маленькую прочность.

C_4AF только через 48 ч твердения образует $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \times 6H_2O$, $Ca(OH)_2 \cdot 4CaO \cdot Fe_2O_3$. Последний метастабилен и распадается на гидроксид кальция, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Таким образом, четырехкальциевый алюмоферрит, как трехкальциевый алюминат, составляющие в сумме 18–25 % клинкера, могут рассматриваться как его балласт [33, с. 109].

При полной гидратации трехкальциевый силикат выделяет почти 24 % гидроксида кальция, двухкальциевый силикат меньше, а трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит способны его присоединять. Интенсивность гидратации и выделение $Ca(OH)_2$ ускоряется с увеличением температуры, а при 170 °С количество гидроксида кальция за короткий срок приближается к максимальному значению. Именно гидроксид кальция является одной из причин снижения прочности тампонажных портландцементов в ходе их эксплуатации и повышения проницаемости затвердевшего портландцементного камня в затрубном пространстве. При действии воды, фильтрующейся через цементное кольцо, разрушение может ускориться вследствие выщелачивания и вступления $Ca(OH)_2$ в реакции с солями. Таким образом, при цементировании высокотемпературных скважин необходимо применять тампонажные портландцементы с повышенным содержанием белита, хотя продукты его гидратации имеют невысокие прочностные показатели.

Гидратация цемента сопровождается выделением тепла, что отрицательно сказывается на цементировании скважин. Тепловыделение зависит от минерального состава и тонины помола цемента. По убыванию этого показателя клинкерные минералы располагаются в ряд $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. Наибольшее количество тепла при твердении тампонажных портландцементов выделяется в течение первых трех — пяти дней, в дальнейшем этот процесс замедляется.

Добавки способствуют уменьшению тепловыделения, однако чем активнее кремнеземистая добавка, тем меньше эффект. Некоторые пластифицирующие добавки, располагаясь на поверхности зерен вяжущего в виде пленок определенной толщины и при определенной температуре, способны какое-то время не пропускать воду, замедляя процессы гидролиза и гидратации. Это приводит к уменьшению тепловыделения в начальные сроки твердения. Однако с течением времени пленки разрушаются, и процессы начинают протекать нормально.

Применение ускорителей твердения приводит к увеличению тепловыделения. Причем с повышением температуры количество выделяемого тепла увеличивается, поскольку реакции гидратации интенсифицируются. Увеличение давления также приводит к повышению тепловыделения.

На основании анализа скорости тепловыделения тампонажных цементов в различных условиях рекомендуют сроки проведения работ по установлению высоты подъема тампонажного раствора. Они будут изменяться в зависимости от его состава, технологии цементирования и условий твердения. Скорость тепловыделения тампонажного раствора одинакового состава будет всегда различной в скважине, в верхней и нижней ее части, при значительных перепадах температур.

Одним из важнейших свойств, проявляющихся при гидратации тампонажного портландцемента, является его контракция — сокращение суммарного объема вяжущего и воды в процессе реакций гидратации. Величина данного эффекта при твердении тампонажного портландцемента зависит в основном от химических процессов. Общий объем системы цемент — вода при твердении уменьшается в основном вследствие различных плотностей исходных и конечных продуктов. Это обусловлено перестройкой кристаллических решеток исходных минералов клинкера при их гидратации.

Внешне контракция проявляется поглощением воды или газа, находящихся в контакте с твердеющим портландцементным раствором. Так, если над помещенным в сосуд свежеприготовленным цементным раствором налить воду, то по мере твердения раствора вода будет поглощаться. С повышением температуры окружающей среды скорость поглощения возрастает (рис. 27).

При полной гидратации цементных зерен поглощение воды прекратится, ее количество при этом составит 7–9 мл на 100 г портландцемента. У высокоактивных портландцементов через 28 сут твердения

при водоцементном отношении 0,5 и обычных условиях контракция достигает 50–60 %, и дальнейшее ее проявление сильно замедляется. У низкоактивных она составляет при тех же условиях 30–40 %.

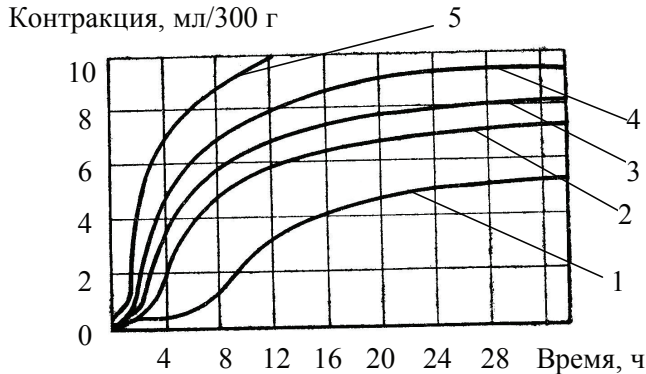


Рис. 27. Поглощение воды тампонажным раствором при твердении при температурах, °С:
22 (1); 50 (2); 80 (3); 100 (4); 125 (5) [33, с. 138]

Если тампонажный раствор твердеет в герметичном сосуде, что приближено к условиям затрубного пространства скважины, то в нем отмечается разряжение. На практике за счет контракции находящиеся с ним в контакте буровые растворы обезвоживаются, становятся трещиноватыми и пористыми. Явление контракции важно для формирования цементного кольца в затрубном пространстве и возникновения в нем каналов.

Тампонажный портландцемент, как и общестроительный, при полной гидратации связывает 25–27 % воды, пошедшей на затворение. При длительном твердении в течение десятков лет гидратация не превышает 80–90 %. Соответственно, только 30–50 % воды, вводимой в вяжущее, частично принимают участие в реакциях гидратации, входя в твердую фазу. При этом чем больше исходное водоцементное отношение и дисперсность вяжущего, тем больше воды оно может связать. Однако для обеспечения достаточной подвижности тампонажного раствора и с целью его транспортирования в скважину количество воды принимается 50 %.

Тесто, представляющее собой в начале твердения пластическую смесь клинкерных частичек, гипса, воды, добавок и небольшого ко-

личества вовлеченного воздуха, в результате твердения превращается в прочный цементный камень, характеризующийся капиллярно-пористым строением. Этот камень состоит:

- из непрореагировавшей части клинкера;
- геля из частичек гидратных новообразований и гелевых пор;
- крупных, видимых в микроскоп кристаллов гидратов типа $\text{Ca}(\text{OH})_2$, не обладающих свойствами коллоидов;
- капиллярных пор диаметром 0,1–20 мкм;
- сферических воздушных пор размером от 50 мкм до 2 мм.

Объемы непрореагировавшей части, гелевых и капиллярных пор изменяются во время твердения цемента. Преобладание тех или иных видов пор зависит от минерального состава, тонкости помола цемента, водоцементного отношения, условий твердения и влияет на такие свойства цементного камня, как прочность, коррозионная стойкость, морозостойкость и усадочные явления. По своим размерам различают пять классов пор:

- ультрамалые, размером менее 3 нм. Они являются межслоевыми внутрикристаллическими гелевыми порами;
- гелевые, диаметром 3–10 нм;
- промежуточные — мелкие капилляры между мелкокристаллическими скоплениями. Их размер 10–100 нм;
- капиллярные — крупные капилляры и поры между ними и частицами цемента. Они имеют диаметр 100–1 000 нм;
- крупные, диаметром более 1 000 нм. Они находятся между частицами цемента. Могут образовываться за счет вовлеченного воздуха или недостаточного уплотнения цементного теста.

Количество капилляров и крупных пор увеличивается при повышении температуры или водоцементного отношения. Кроме того, на образование тех или иных видов пор влияет не только количество воды, но и ее распределение в системе цемент — вода. Цементное тесто невозможно рассматривать как механическую смесь, поскольку при смешении исходных компонентов начинаются процессы, перераспределяющие воду и приводящие к возникновению сложных форм ее связи с новообразованиями. По современным воззрениям ее делят на химически связанную, адсорбционную, капиллярную и свободную.

Химически связанная вода содержится в гидроксидах кальция и магния, кристаллогидратах типа двуводного гипса, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

и других. В гидроксидах она связана основными валентными связями и удаляется только при достаточно высоких температурах в 300—500 °С. В кристаллогидратах вода связана менее прочно побочными валентностями. Ее удаление из кристаллогидратов требует температуры от 50 до 300 °С, а иногда и выше.

Адсорбционно связанная вода удерживается на поверхности частичек твердой фазы ван-дер-ваальсовыми силами атомов и ионов. Эти связи менее прочные, чем химические, что позволяет удалять ее при температурах около 105—110 °С. При адсорбции вода образует на поверхности частичек слой толщиной в 2—3 молекулы. При этом она приобретает свойства псевдотвердого вещества.

Капиллярная вода удерживается в капиллярах, имеющих диаметр меньше 20—40 мкм. Удаляется она в процессе сушки, при 100—105 °С. При этом процесс ее испарения находится в прямой зависимости от радиуса капилляров. Это говорит о том, что при определенных параметрах высокие температуры могут привести к обратному эффекту: водяные пары будут заполнять капилляры и конденсироваться в них. Кроме того, у капилляров, имеющих диаметр 100, давление, возникающее при удалении жидкости, может в три раза превышать капиллярное. При большом количестве таких капилляров в цементном камне это приводит к его усадке, а возможно, и к потере прочности.

Свободная вода заполняет крупные пустоты в цементном камне. Она удерживается в них механически, за исключением молекулярного слоя у поверхности твердой фазы. Эта вода легко удаляется высушиванием, центрифугированием или другими способами.

В затвердевшем тампонажном портландцементном камне, очевидно, мало механически связанной воды, поскольку весь излишек должен будет испаряться. Количество адсорбционной воды тоже не так высоко, как в камне общестроительного портландцемента. Основная масса — это химически связанная и капиллярная вода.

Сцепление твердеющего цементного камня с металлом обсадных труб и породами определяется рядом факторов. Главные среди них — чистота соприкасаемых поверхностей, минеральный состав тампонажного портландцемента, температура среды, шероховатость соприкасающихся поверхностей. Если поверхности обсадных труб и породы покрыты глинистым раствором, то сцепления не может быть.

Природа сцепления цементного камня с металлом объясняется образованием интерметаллического слоя с определенной кристалличе-

ской решеткой. Такой слой принадлежит одновременно и металлу, и цементному камню. Немаловажное значение при этом имеют силы трения, возникающие при обжати металла камнем. Нагрузка на металл сначала возрастает до максимума. Затем, после нарушения связи цемент — металл, она падает до некоторой величины и остается постоянной.

При 22 °С и атмосферном давлении сцепление твердеющего цементного камня интенсивно возрастает в течение продолжительного времени. При температуре 75 °С значительный рост сцепления наблюдается в первые 12 ч и стабилизируется к 7 сут. С повышением температуры до 110 °С и давления до 40 МПа сцепление с металлом практически постоянно. Дальнейшее повышение температуры до 140 и 200 °С при неизменном давлении приводит к снижению прочности сцепления, которая затем стабилизируется на определенном уровне.

При обеспечении контакта цементного камня с породами сцепление зависит от минерального состава тампонажного портландцемента и пород, условий твердения, состояния поверхности и степени насыщения ее водой. На практике стенки скважины покрыты глинистым раствором и очистить их полностью невозможно. Расчеты показывают, что 10 м затвердевшего цементного камня-кольца со сцеплением 0,01–0,02 МПа свободно удерживают 3 000 м обсадной колоны (при массе 1 м трубы 50 кг) даже при отсутствии муфт, наличии выступов на колонне и обеспечении ее вертикальности [33, с. 148]. Практическим подтверждением вышесказанному являются прихваты заливочных труб при повторном цементировании, когда тампонажный раствор в скважине только начинает схватываться и прочность его невелика.

9.4. Вопросы для самоподготовки

1. Для чего используются тампонажные цементы?
2. Каковы особенности службы тампонажных цемента?
3. Укажите классификацию тампонажных цемента по вещественному составу и сульфатостойкости.
4. Каким должен быть химический состав клинкера для производства тампонажных цемента?

5. Каким должен быть минеральный состав клинкера для производства тампонажных цементов типов I-G, I-H?
6. Какие добавки и в каком количестве разрешается вводить в состав тампонажных цементов?
7. Какие типы воды присутствуют в затвердевшем цементном камне?
8. Сколько классов пор существует?
9. Из чего состоит затвердевший цементный камень?
10. Каковы основные свойства тампонажных цементов?
11. Перечислите особенности гидратации тампонажных цементов.
12. Как поглощает воду тампонажный раствор при различных температурах?
13. Что такое контракция?
14. Какими факторами определяется сцепление тампонажного цементного камня с металлом обсадных труб?

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. ГОСТ 31108–2016. Цементы общестроительные. Технические условия. Введ. 2017–03–01. М. : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 2016. 21 с.
2. ГОСТ 24640–91. Добавки для цементов. Классификация. Введ. 1991–07–01. М. : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 1991. 3 с.
3. Юнг В. Н. Основы технологии вяжущих веществ. М. : Промстройиздат, 1951. 547 с.
4. Ершов Л. Д. Быстротвердеющие цементы. Киев : Гостехиздат, 1956. — 200 с.
5. Справочник по производству цемента / [под. ред. И. И. Холина]. М. : Стройиздат, 1963. 851 с.
6. Пашенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Киев : Высшая школа, 1985. 440 с.
7. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. М. : Стройиздат, 1979. 476 с.
8. Кравченко И. В., Власова М. Т., Юдович Б. Э. Высопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы. М. : Стройиздат, 1971. 231 с.
9. ГОСТ 965–89. Портландцементы белые. Технические условия. Введ. 1990–01–01. М. : Изд-во стандартов, 1989. 6 с.
10. Технология белого портландцемента / А. Н. Грачян, П. П. Гайджуров, А. П. Зубехин [и др.]. М. : Стройиздат, 1970. 73 с.
11. Торопов Н. А. Химия цементов. М. : Стройиздат, 1956. 271 с.
12. Боженков П. И., Холопова Л. И. Цветные цементы и их применение в строительстве. Л. : Стройиздат, 1968. 174 с.
13. ГОСТ 15825–80. Портландцемент цветной. Технические условия. Введ. 1983–01–01. М. : Изд-во стандартов, 1987. 7 с.
14. ГОСТ 22266–2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия. Введ. 2015–01–01. М. : Изд-во стандартов, 2014. 10 с.

15. Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. М. : Стройиздат, 1969. 279 с.
16. Соколов П. Н. Технология асбестоцементных изделий. М. : Стройиздат, 1968. 295 с.
17. ГОСТ Р 55224—2012. Цементы для транспортного строительства. Технические условия. Введ. 2013—07—01. М. : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 2019. 18 с.
18. Бутт Ю. М., Беркович Т. М. Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками. М. : Стройиздат, 1953. 247 с.
19. ГОСТ Р 57293—2016. Цемент общестроительный. Технические условия. Введ. 2016—11—28. М. : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 2019. 26 с.
20. Пьячев В. А., Капустин Ф. Л. Производство и свойства клинкерных цементов. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2008. 322 с.
21. Хигерович М. И. Гидрофобный цемент. М. : Стройиздат, 1957. 208 с.
22. Солодкий Н. Ф., Шамриков А. С., Погребенков В. М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности : справочное пособие. Томск : Изд-во Томского политех. ун-та, 2009. 332 с.
23. Библиотекарь : [сайт]. URL: <http://www.bibliotekar.ru/2-9-24-samocvet-kamni-mineraly/18.htm> (дата обращения: 5.08.2020).
24. Все про камни: [сайт]. URL: vseprokamni.ru/wp-content/uploads/2019/11/bims-kos_hg.jpg (дата обращения: 5.08.2020).
25. Мельницы Loesche для помола цемента и гранулированного доменного шлака: [сайт]. URL: www.loesche.ru (дата обращения: 29.06.2020). Рекламный проспект.
26. Канцельпольский И. С. Глиежи как активная минеральная добавка. Ташкент : Академия наук УзССР, 1958. 338 с.
27. ГОСТ 25094—2015. Добавки активные минеральные для цемента. Метод определения активности. Введ. 2017—01—01. М. : Госстандарт России ; Изд-во стандартов, 2016. 7 с.
28. ГОСТ 3476—74. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов. Введ. 1975—01—01. М. : Изд-во стандартов, 1988. 6 с.
29. Сыркин Я. М., Френкель М. Б. Химия и технология шлакопортландцемента. Киев : Стройиздат, 1962. 180 с.
30. Иванов А. В. Тротуарная плитка на основе композиционного шлакоцементного вяжущего: автореферат на соискание ученой

степени кандидата технических наук. Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, 2011. 25 с.

31. Будников П. П., Значко-Яворский И. Л. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы. М. : Стройиздат, 1953. 223 с.
32. Владимирова Л. А., Эпельбаум М. Б. Фазовый состав, структура и некоторые свойства фосфорных шлаков // Химические и металлургические шлаки. Челябинск : Уральский научно-исследовательский и проектный институт строительных материалов. 1968. 282 с.
33. Булатов А. И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин. М. : Недра, 1977. 325 с.
34. ГОСТ 1581–2019. Портландцементы тампонажные. Технические условия. Введ. 2020–06–01. М. : Изд-во стандартов, 2019. 8 с.

Учебное издание

Башкатов Николай Николаевич

ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Редактор *О. В. Климова*
Верстка *Е. В. Ровнушкиной*

Подписано в печать 18.03.2021. Формат 70×100 1/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 15,5.
Уч.-изд. л. 11,2. Тираж 30 экз. Заказ 6.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

