

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Г. М. Шабанова, О. М. Борисенко, В. В. Тараненкова

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ЗАГАЛЬНОГО
ТА СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Навчальний посібник
для студентів спеціальності G1 «Хімічні технології та інженерія»

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 1 від 13 лютого 2025 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2025

УДК 666.9(075)

Ш 12

Рецензенти:

С. М. Логвінков, д-р техн. наук, проф., ХНЕУ ім. С. Кузнеця;

Д. А. Плугін, д-р техн. наук, проф., УкрДУЗТ

Шабанова Г. М.

Ш 12 Хімічна технологія в'яжучих матеріалів загального та спеціального призначення : навч. посіб. для студентів спеціальності G1 «Хімічні технології та інженерія» / Г. М. Шабанова, О. М. Борисенко, В. В. Тараненкова. – Харків : НТУ «ХП», 2025. – 250 с.

ISBN 978-617-05-0546-0

У навчальному посібнику розглянуто основи технології виготовлення, особливості складів, властивостей та застосування в'яжучих матеріалів загального та спеціального призначення. Розглянуто закономірності прояву в'яжучих властивостей оксидними сполуками спеціальних цементів. Наведено екологічну оцінку будівельних матеріалів.

Призначено для студентів спеціальності G1 «Хімічні технології та інженерія».

Іл. 20. Табл. 28. Бібліогр. 25 назв.

ISBN 978-617-05-0546-0

УДК 666.9(075)

© Шабанова Г. М., Борисенко О. М.,

Тараненкова В. В., 2025

© НТУ«ХП», 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ІСТОРИЧНИЙ НАРИС РОЗВИТКУ ВИРОБНИЦТВА В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ.....	10
1.1. Класифікація мінеральних в'язучих речовин.....	10
1.2. Фізико-механічні властивості цементів	16
РОЗДІЛ 2. ГІПСОВІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ.....	24
2.1. Види гіпсових в'язучих речовин.....	24
2.2. Сировина для отримання гіпсових в'язучих речовин.....	25
2.3. Дегідратація гіпсу.....	28
2.4. Виробництво низьковипальних гіпсових в'язучих.....	32
2.5. Теплова обробка гіпсу.....	34
2.6. Високоміцний технічний гіпс.....	37
2.7. Твердження напівводного гіпсу.....	38
2.8. Властивості і області застосування низьковипалених гіпсових в'язучих.....	40
2.9. Високовипалений гіпс.....	41
РОЗДІЛ 3. ПОВІТРЯНЕ ВАПНО.....	43
3.1. Сировинні матеріали.....	43
3.2. Виробництво негашеного вапна.....	45
3.3. Мелене негашене вапно.....	49
3.4. Твердження гашеного вапна.....	51
3.5. Твердження меленого негашеного вапна.....	52
3.6. Властивості і області застосування вапна.....	53
РОЗДІЛ 4. ГІДРАВЛІЧНЕ ВАПНО.....	54
4.1. Сировина для виробництва гідравлічного вапна	54
4.2. Процеси, що відбуваються під час випалу гідравлічного вапна...	55

4.3. Виробництво і тверднення гідравлічного вапна.....	56
4.4. Властивості гідравлічного вапна	57
4.5. Застосування гідравлічного вапна.....	58
4.6. Романцемент.....	59
РОЗДІЛ 5. МАГНЕЗІАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ.....	61
5.1. Сировина для виробництва магнезійних в'язучих.....	61
5.2. Каустичний магнезит.....	63
5.3. Застосування магнезійного цементу.....	66
РОЗДІЛ 6. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ.....	69
6.1. Хіміко-мінералогічна характеристика портланд-цементного каменю.....	69
6.2. Коефіцієнт насичення і модульні характеристики.....	73
6.3. Сировина для виробництва портландцементу.....	76
6.4. Приготування шихти.....	77
6.5. Випал клінкеру.....	85
6.6. Помел клінкеру.....	87
6.7. Тверднення портландцементу.....	88
6.8. Будівельно-технічні властивості портландцементу.....	92
6.9. Різновиди портландцементу.....	94
6.10. Сучасна технологія виробництва цементу.....	100
6.11. Корозія портландцементу.....	103
РОЗДІЛ 7. КИСЛОТОТРИВКІ ЦЕМЕНТИ.....	107
7.1. Тверднення кислототривких цементів.....	110
РОЗДІЛ 8. В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДНЕННЯ.....	112
8.1. Процеси, що відбуваються у вапняно-піщаних виробках при автоклавній обробці.....	114

8.2. Інтенсифікація процесів тверднення вапняно-піщаних виробів.....	115
8.3. Вплив різних чинників на властивості силікатних виробів.....	116
РОЗДІЛ 9. ГЛИНОЗЕМНИЙ ЦЕМЕНТ.....	120
9.1. Розрахунок сировинної суміші.....	121
9.2. Способи виробництва глиноземного цементу.....	122
9.3. Процеси, що протікають при спіканні та плавленні сировинних сумішей глиноземного цементу.....	123
9.4. Помел глиноземного клінкеру.....	125
9.5. Гідратація і тверднення глиноземного цементу.....	125
9.6. Будівельно-технічні властивості глиноземного цементу.....	128
РОЗДІЛ 10. НОВИЙ КЛАС ЦЕМЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	131
10.1. Феримагнітні барійвмісні в'язучі матеріали.....	131
10.2. Корозійностійкі барійвмісні в'язучі матеріали.....	133
10.3. Радіаційностійкі цементи.....	135
10.4. Радіаційностійкі барійвмісні цементи.....	144
10.5. Дослідження фізико-механічних властивостей жаростійких і вогнетривких кальційвмісних цементів.....	152
10.6. Вогнетривкі барійвмісні в'язучі матеріали.....	155
10.7. Матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання.....	156
РОЗДІЛ 11. ВОГНЕТРИВКІ КАЛЬЦІЙВМІСНІ ЦЕМЕНТИ.....	161
РОЗДІЛ 12. ШЛАКОЛУЖНІ В'ЯЖУЧІ.....	167
12.1. Лужне середовище як основна умова гідратації в'язучих речовин.....	168
12.2. В'язучі на основі сполук лужних металів.....	170
12.3. Про гідратаційну здатність сполук лужних металів.....	172

12.4. Шлаколужні цементи.....	173
12.5. Цементи на синтетичному склі.....	176
12.6. Взаємодія сполук лужних металів із силікатами.....	178
12.7. Вплив продуктів взаємодії лугів зі склоподібними алюмосилікатами на активність шлаколужних цементів.....	179
12.8. Фізико-хімічні уявлення про механізм процесів гідратації та структуроутворення в шлаколужних в'язучих.....	181
12.9. Процеси гідратації.....	182
РОЗДІЛ 13. ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЯВУ ВЯ'ЖУЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДНИМИ СПОЛУКАМИ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕМЕНТІВ.....	
13.1. Основні положення хімії в'язучих речовин.....	186
13.2. Теоретичні дослідження закономірності прояву в'язучих властивостей оксидними сполуками спеціальних цементів.....	191
РОЗДІЛ 14. ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	
14.1. Методичні підходи до екологічної оцінки будівельних матеріалів.....	199
14.2. Методологія екологічної оцінки будівельних матеріалів за життєвим циклом.....	200
14.3. Екологічна оцінка якості доломітового в'язучого за його життєвим циклом.....	203
ПИТАННЯ ДЛЯ САМОДІАГНОСТИКИ.....	233
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	238
НОРМАТИВНІ ДОКУМЕНТИ.....	241
ТЕРМІНОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК.....	243

ВСТУП

Слово «технологія» у перекладі з грецької означає «вчення про ремесла». У сучасному розумінні технологія – це сукупність прийомів, способів отримання та переробки сировини, напівфабрикатів, у яких досягаються задані якісні зміни. Розробляючи технологію виробництва, тобто визначаючи послідовність операцій, вибираючи устаткування їх виконання і режими роботи, прагнуть досягти цілей – отримати продукцію високої якості при мінімальних витратах сировини, трудо- і енергоресурсів. З іншого боку, під словом технологія розуміють науку, яка розробляє та вдосконалює технологічні процеси. Завдання технології як науки – виявлення фізичних, хімічних та інших закономірностей використання найефективніших і економічних технологічних процесів.

Розрізняють технологію механічну та хімічну. *Механічна технологія* включає процеси та методи переробки сировини, при яких змінюються тільки зовнішній вигляд та форма вихідних матеріалів (дроблення та помел сировини, формування виробів тощо). *Хімічна технологія* – це процеси, що протікають зі зміною складу вихідних речовин (випал вапна, отримання цементного клінкеру тощо). Виробництво в'язучих матеріалів та виробів на їх основі – складний процес, що включає елементи механічної та хімічної технології.

Вихідні речовини, що надходять на переробку, називають *сировиною*. Для отримання більшості в'язучих та виробів з них необхідно декілька видів сировини, з яких складають сировинну суміш у вигляді

порошкової шихти або водної суспензії (шламу).

За способом організації робіт технологічні процеси поділяють на періодичні та безперервні. У *періодичному процесі* всі стадії протікають у одному апараті, але у різний час. У *безперервному процесі* всі стадії протікають одночасно, але роз'єднані у просторі. Вони здійснюються в різних апаратах. Відомі також комбіновані процеси. До них відносять безперервні процеси, окремі стадії яких здійснюють періодично або періодичні процеси, одна або кілька стадій яких протікають безперервно.

Основні переваги безперервних процесів – відсутність перерв у роботі, скорочення простоїв машин, можливість механізації окремих операцій та автоматичного регулювання режиму; зменшення розмірів машин, виробничих площ, капітальних витрат; економія палива. Безперервність процесів дозволяє підвищити продуктивність обладнання, знизити чисельність обслуговуючого персоналу, покращити умови праці та підвищити якість продукції. Завдяки цьому безперервні технологічні процеси набули більш широкого поширення. Однак застосовують також і періодично діючі апарати – варильні котли, пропарювальні камери тощо.

За кратністю обробки сировини технологічні процеси можуть бути круговими (замкнуті, циркуляційні) та з відкритим ланцюгом (незамкнуті). В останніх сировину переробляють у відповідному апараті за один цикл. При круговому процесі одного циклу недостатньо для досягнення заданого ступеня обробки всієї сировини, тому частина його повертається в технологічну схему для додаткової переробки.

Залежно від напрямку струменю розрізняють технологічні процеси прямоструминні, протиструминні та з перехресними струменями. *Прямоструминними* називають такі процеси, у яких взаємодіючі матеріали чи теплові потоки рухаються щодо одного напрямку. У *протиструминних* процесах матеріали чи теплові потоки рухаються назустріч одне одному. У *перехресних* процесах струмені рухаються під деяким кутом один до

одного. Найчастіше застосовують протиструминні процеси, які створюють кращі умови для взаємодії речовин, що реагують, і більш повного теплообміну, а також сприяють зменшенню габаритів обладнання.

З розвитком техніки технологія постійно змінюється та оновлюється, забезпечуючи прискорення технічного прогресу. Основний і найпрогресивніший принцип організації технологічного процесу – його потоковість із застосуванням гнучких технологій, що дають можливість швидкої зміни номенклатури продукції, яка випускається. Потоковість забезпечує більш повне використання обладнання, застосування комплексної механізації та автоматизації, безперервність потоку та сувору ритмічність операцій. Найважливіші напрями розвитку сучасної технології – перехід від періодичних технологічних процесів до безперервних, що забезпечує ефективніше використання машин та обладнання; впровадження замкнутої (безвідходної) технології для повного використання сировини, матеріалів, палива, що дає змогу звести до мінімуму відходи виробництва та здійснити заходи щодо охорони навколишнього середовища; широка хімізація виробництва, що передбачає інтенсифікацію всіх технологічних переділів з одночасним підвищенням якості готової продукції.

РОЗДІЛ 1.

ІСТОРИЧНИЙ НАРИС РОЗВИТКУ ВИРОБНИЦТВА В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Класифікація мінеральних в'язучих речовин

Що таке будівельні матеріали? Без них неможливе зведення житлових будинків, громадських будівель, промислових споруд, мостів, тунелів, доріг і т.п. Одне з провідних місць серед будівельних матеріалів займають в'язучі речовини.

В'язучі речовини з'явилися приблизно у 4–3 тисячолітті до нашої ери. Першим будівельним матеріалом, мабуть, був будівельний гіпс, який отримували випалом гіпсового каменя за температури 140–190 °С. Слідом за гіпсом з'явилося повітряне вапно. Єгиптяни застосовували гіпс при зведенні пірамід та інших монументальних споруд, а також виготовляли розчини з суміші гіпсу і вапна. У Китаї повітряне вапно з добавками використовувалося для зведення всесвітньовідомої Великої Китайської стіни (200 років до н. е.).

В Італії, країні з великою кількістю діючих та згаслих вулканів, до вапна додавали вулканічні породи: траси, туф. Ці добавки відомі під загальною назвою «пуццолани», за місцем їх покладів поблизу італійського міста Поццуолі (рис. 1.1). Давньоримські міста, що розвивалися, і активне дорожнє будівництво вимагали водостійких в'язучих матеріалів з високими характеристиками міцності. У зв'язку з цим римляни при будівництві водоводів, каналів, доріг застосовували вапняні розчини додаючи до них пуццолану або товчену цеглу, яка у той час вже виготовлялася в стародавньому Римі.



Рисунок 1.1 – Вулканічний попіл або пуццолана на схилах вулкану Везувій поблизу містечка Поццуолі на півдні сучасної Італії

У 1756 р. при будівництві Едісонського маяка Джон Сміт застосував продукт, отриманий випалом вапняку, що містить глинисті домішки. Це в'язуче було стійким до дії води, тобто мало гідралічні властивості. Згодом воно отримало назву *гідралічне вапно*.

У 1796 р. англієць Джеймс Паркер отримав патент на виробництво з мергелю в'язучого, що твердне під водою. За кольором цей продукт нагадував стародавні римські суміші з вапна і пуццолани, тому був названий *романцементом* (римським цементом).

В Україні в'язучі матеріали почали застосовувати в X–XI століттях при будівництві міст – зведенні міських стін, веж, церков.

У той час при виробництві цегли було дуже багато бою, використання якого замість піску для виготовлення вапняних розчинів поклало початок отриманню розчинів вапняних тиньківок, що відрізняються підвищеною міцністю і водостійкістю.

У 1824 р. англійцем Джозефом Аспдіном був заявлений патент на виробництво в'язучої речовини, названою *портландцементом*, оскільки в затверділому стані за кольором і міцністю вона була дуже схожа на портландський камінь, що видобувається поблизу м. Портленд. Отримували портландцемент шляхом випалу штучної суміші вапняку з глиною до повного видалення вуглекислоти при температурі 900–1000 °С і подальшого подрібнення випаленого матеріалу в порошок. Хоча назва «портландцемент» і зберіглася у наш час, проте цей цемент не відповідає портландцементу в сучасному сенсі цього слова, а є різновидом штучного романцементу, внаслідок недостатньої температури випалу.

Перший завод по виробництву портландцементу був побудований в Україні у 1896 р. (м. Амвросієвка).

У 1908 р. завдяки дослідженнями двох учених французького - Бідо і американського – Шпекмана було отримане нове в'язуче – *глиноземний цемент*, що відрізняється швидким твердненням. Вже через добу тверднення цей цемент давав міцність, наближену до місячної міцності звичайного портландцементу.

З розвитком металургійного виробництва цементна промисловість отримала можливість використовувати велику кількість доменного шлаку, що є побічним продуктом доменного виробництва. Виготовлений з гранульованого доменного шлаку і портландцементного клінкеру шлакопортландцемент є в'язучим матеріалом, який використовувався, в основному, для тих самих цілей що і пуццолановий портландцемент. Разом з шлакопортландцементом з'явилися інші шлакові в'язучі – вапняно-шлаковий і сульфатно-шлаковий цемент.

З кожним роком нарощувалися темпи випуска портландцементу. Разом із збільшенням випуску цементу проводилися заходи щодо покращення асортименту цементної продукції і підвищення її якості.

У нашій країні випускається велика кількість в'язучих матеріалів:

будівельне вапна, гіпс, портландцемент та інш.

Останніми роками особливо широкий розвиток набуло виробництво виробів з в'язучих речовин: залізобетонних, азбестоцементних, силікатних, гіпсових і т.д.

Збільшується випуск економічних великорозмірних збірних конструкцій із заздалегідь напруженого залізобетону, легкого бетону, автоклавних силікатних виробів і конструкцій на основі вапна, піску, шлаків, золи та інших місцевих матеріалів. Успішно вирішуються завдання комплексного використання сировини, розробляються безвідходні технології отримання в'язучих матеріалів, енергозберігаючі технології виробництва цементу за сухим способом.

В'язучими речовинами називаються порошкоподібні матеріали, які утворюють при замішуванні водою або іншими рідинами пластичну легкоукладальну масу, яка за рахунок фізико-хімічних процесів спочатку втрачає пластичність (тужавіє), а потім з часом твердне, перетворюючись на міцне каменевидне тіло.

Рідину (воду, розчини солей і т.п.), що утворює з в'язучими матеріалами самотверднучі маси, називають **рідинами замішування** (замішувачами).

Тужавіння і тверднення на практиці характеризують як прояв **в'язучих властивостей**.

В'язуча система включає *тверду складову* (цемент, в'язуча речовина) і *рідку складову* – замішувач.

В'язучі системи у поєднанні з іншими матеріалами називаються **в'язучими композиціями**.

Найпоширенішою в'язучою композицією є поєднання в'язучої системи з крупними і дрібними фракціями природних або техногенних матеріалів, що називаються **заповнювачами**.

Тонкодисперсні заповнювачі, розмір частинок яких сумісний з

розміром частинок в'язучої речовини, називають **наповнювачами**.

В'язуча речовина без добавки заповнювачів, у вигляді **тіста** (суміші в'язучої речовини з водою), застосовується рідко, оскільки при твердненні більшість з них дає велику усадку, що призводить до утворення тріщин. Введення заповнювачів знижує вартість виробів.

Зазвичай в будівництві окремі камені або блоки зв'язують в моноліт **будівельним розчином**, що складається з в'язучої речовини, дрібного заповнювача і води.

Композиційний матеріал, що одержують в результаті тверднення в'язучої системи з крупним і дрібним заповнювачем, називається **бетоном**.

Бетони і суміші розчинів відрізняються один від одного грубістю заповнювача. У бетонних сумішах використовують **грубий заповнювач** – щебінь або гравій (розмір зерен 5–150 мм) і **дрібний заповнювач** – пісок (розмір частинок 0,1–5 мм), в сумішах розчинів застосовують тільки дрібний заповнювач.

Зерна дрібного і грубого заповнювача складають кам'яний кістяк бетону або структури.

Цементне тісто, що утворюється при замішуванні цементу водою, обволікає зерна піску, щебеню або гравію, заповнює проміжки між ними і виконує роль змащувача, що забезпечує суміші необхідну рухливість.

В'язучі речовини залежно від складу, основних властивостей і областей застосування розділяються на групи: повітряні, гідравлічні, кислотостійкі, а також в'язучі автоклавного тверднення.

Повітряними в'язучими називаються в'язучі речовини, які після замішування водою можуть тверднути і довго зберігати свою міцність тільки на повітрі, їх застосовують для зведення лише наземних споруд, що не піддаються дії води.

До **повітряних в'язучих** відносяться: повітряне вапно, гіпсові і

магнезіальні в'язучі.

Гідравлічними в'язучими називаються такі в'язучі, які після змішування з водою та попереднього тверднення на повітрі або у вологих умовах здатні продовжувати тверднути і довго зберігати свою міцність у воді. Їх можна застосовувати як в наземних, так і в підземних, а також гідротехнічних спорудах.

Про в'язучу речовину, здатну тверднути у воді, говорять, що вона має *гідравлічні властивості*.

До *гідравлічних в'язучих речовин* відносяться: портландцемент, глиноземний, пуццолановий, шлаковий цемент, романцемент, гідравлічне вапно.

Кислотостійкі в'язучі речовини – це такі в'язучі, які після змішування з водою і тверднення на повітрі можуть тривалий час зберігати свою міцність при дії кислот.

Кислотостійкі в'язучі одержують на основі рідкого (розчинного) скла, що є технічним продуктом, який складається з оксидів лужних металів і кремнезему: $R_2O \cdot nSiO_2$.

В'язучі речовини автоклавного тверднення – це такі в'язучі, які після замішування водою найефективніше тверднуть при автоклавній (тобто гідротермальній) обробці при тиску насиченої пари 0,9–1,3 МПа протягом 6–10 год. До них відносяться: піщані портландцементи, вапняно-кремнеземні, вапняно-нефелінові і ряд інших в'язучих, для яких ефективно застосування гідротермального режиму тверднення.

В'язучі речовини можна застосовувати у вигляді **в'язучого тіста**, тобто суміші в'язучої речовини з водою, **розчинної суміші** – суміші в'язучого, води і дрібного заповнювача, а також **бетонної суміші** – суміші в'язучого, заповнювача (як дрібного, так і грубого) і води.

При твердненні низки в'язучих речовин спостерігаються значні усадкові явища, які викликають утворення тріщин, що робить неможливим

застосування їх у вигляді тіста. Крім того, введення заповнювача знижує вартість виробів з в'язучих речовин і, у низці випадків, надає їм спеціальні властивості.

Суміші розчинів застосовують для скріплення окремих каменів або блоків в спорудах, а також для виробництва будівельних виробів. З бетонних сумішей виготовляють монолітні частини споруд і окремі будівельні деталі та конструкції.

Затверділе тісто називають в'язучим або *цементним каменем*. Затверділу розчинну суміш – *будівельним розчином*, а затверділу бетонну суміш – *бетоном*.

1.2. Фізико-механічні властивості цементів

Нормальна густина.

На відміну від інших будівельних матеріалів цемент випробовують у гідратованому стані у вигляді тіста або піщаного розчину.

Тому на результати випробувань впливають не тільки фізико-хімічна характеристика в'язучого, але також вміст та особливості всіх матеріалів, що застосовуються при випробуванні: піску, спеціальних добавок. Крім того, велике значення мають способи приготування цементного тіста або розчину та умови, в яких протікають процеси тверднення. Велику увагу приділяють підбору кількості води для замішування цементу. Нормальна густина цементного тесту характеризує кількість води замішування в % маси цементу і становить для портландцементу приблизно 25-28%. Вона залежить від хіміко-мінералогічного складу клінкеру, питомої поверхні цементу, вмісту добавок та деяких інших факторів.

Терміни схоплювання та рівномірність зміни обсягу визначають у цементному тесті нормальної густоти.

Швидкість схоплювання. Портландцемент, зачинений водою, утворює рухоме пластичне тісто, яке залежно від хіміко-мінералогічного

складу клінкеру, питомої поверхні та речовинного складу цементу поступово протягом кількох годин втрачає рухливість, перетворюючись на щільне тіло. Час, протягом якого утворюється щільне тіло та коагуляційна структура, є періодом схоплювання, тобто формування структури

Помилкове схоплювання. Іноді відбувається так зване хибне схоплювання цементу, що характеризується тим, що цементне тісто схоплюється передчасно з великим виділенням тепла. Однак при подальшому перемішуванні тісто розріджується і схоплюється нормально.

Таке явище можна пояснити тим, що при помелі гарячого клінкеру, особливо в млинах відкритого циклу, температура цементу іноді підвищується до 150 °С і вище, що призводить до дегідратації гіпсу, не тільки напівгідрату, а й повністю зневодненого сульфату кальцію - розчинного ангідриту. Швидка гідратація ангідриту та напівводного гіпсу супроводжується передчасним загусанням цементного тесту, яке при подальшому перемішуванні розріджується.

Помилкове схоплювання цементу може викликати швидку втрату пластичності бетонної суміші під час перемішування або перевезення до місця споживання. Його можна попередити глибоким охолодженням клінкеру.

На швидкість хибного схоплювання бетонної суміші впливають температура, умови і час перемішування, вид заповнювача та ін.

Вважається, що хибне схоплювання може бути викликане наявністю великої кількості вільного вапна або недожого в клінкері.

Водоутримуюча здатність. При замішуванні цементу водою можна бачити, як деякі цементи повністю утримують воду в період схоплювання, інші відокремлюють невеликий її шар різної товщини. Випаровування надлишку води викликає утворення додаткової кількості пір, що сприяють дифузії агресивної води в глибину бетону. Підвищення водоутримуючої здатності досягається введенням у цемент активної мінеральної добавки:

трепелу, опоки, а також застосуванням деяких видів ПАР. Визначення водоутримуючої здатності відбувається відповідно до загальноприйнятої методики.

Рівномірність зміни обсягу. Важлива властивість цементу, що визначається відповідно до вимог стандарту, у цементі відбуваються процеси набухання та усадки.

Набухання та усадка цементу. Набухання та усадка обумовлені здатністю цементного каменю та бетону змінювати об'єм залежно від хімічних процесів, що протікають при твердненні, та від вологості середовища, в якому вони знаходяться. Набухання супроводжується поглинанням води та збільшенням маси цементного каменю, що досягає 3 - 5% при тривалості тверднення.

Бетони, що у воді, набухають менше, ніж цементний камінь, та не викликають зниження міцності, оскільки через 6 місяців відбувається стабілізація об'ємних змін, хоча маса при цьому продовжує збільшуватися.

Набухання цементного каменю слід розглядати як результат взаємодії з водою, при якому цементний гель, що утворюється, адсорбує на своїй надзвичайно розвиненій поверхні воду, що розсовує гідратні новоутворення. Тому при набуханні внутрішня структура цементного каменю ущільнюється. Безсумнівно, що набухання викликається також дію тонких плівок води, що розклинює, і осмотичними силами, що виникають у зв'язку з різницею концентрацій на поверхнях гідратованих частинок, і напівпроникністю, властивою цементному каменю. Цементний камінь і затверділий бетон у повітряно-сухому середовищі дають усадку, що супроводжується втратою води. Швидкість усадки зростає із зменшенням відносної вологості середовища, а абсолютна величина усадки у кілька разів перевищує набухання. Усадка також спостерігається при взаємодії гідроксиду кальцію в цементному камені з вуглекислотою повітря. Усадка бетону може призвести до виникнення значних напруг, утворення

мікротріщин і макротріщин, порушення монолітності конструкцій та створити тим самим умови для активної дії інших агресивних факторів. Небажана також усадка у попередньо напружених конструкціях.

Постійності обсягу при гідратації немає. Цементний камінь при певній вологості дає усадку або дещо розширюється. Однак зміни об'єму каменю дуже малі і помітно на рівномірність зміни об'єму не впливають.

Розширення цементного каменю, що викликає викривлення досліджуваних зразків чи поява волосяних тріщин, – результат запізнілої, але дуже сильної за своєю дією гідратації хімічно не пов'язаного оксиду кальцію в клінкері.

Цементний камінь розширюється також при надмірному вмісті крупнозернистих кристалів оксиду кальцію та крупнокристалічних зерен периклазу – оксиду магнію, а також при великій кількості добавки гіпсу.

Міцність цементу. Одна з найбільш важливих фізико-механічних характеристик, від якої в основному залежить міцність бетону в різних умовах тверднення. Міцнісні показники цементу визначають відповідно до ДСТУ Б В.2.7-46:2010, де суворо регламентуються водоцементне відношення, умови приготування, терміни їх випробування, склад розчину, вид піску, що застосовується, розміри зразків. На міцність зразків впливає хіміко-мінералогічний склад цементу, співвідношення клінкерних мінералів. При порівнянні інтенсивності тверднення окремих мінералів, класифікованих за мінералогічним складом вихідного клінкеру, можна відзначити, що зростання міцності цементів має інший характер, ніж у мінералів або їх сумішей.

Для аліту та алітових портландцементів характерна близькість коефіцієнтів наростання міцності. При порівнянні інтенсивності тверднення цементів спостерігається деяка відмінність, особливо помітна для белита і белітового портландцементу в період тверднення до 6 місяців. Пояснюється це тим, що помітне зростання міцності белита в цей період не

може проявитися при твердінні цементу, оскільки вирішальне значення для формування міцності цементного каменю мають процеси, пов'язані з участю в твердінні C_3S .

Підвищення температури за високої вологості середовища прискорює тверднення цементу. Швидкість взаємодії цементних зерен із водою залежить від сумарної поверхні чи його питомої поверхні. Зі збільшенням тонкості помелу (питомої поверхні) зростає швидкість процесів тверднення та підвищується міцність цементного каменю. Щоб отримати задану міцність, необхідно підібрати не тільки мінералогічний склад вихідного клінкеру та речовий склад, але й оптимальну гранулометрію цементного порошку за певної його питомої поверхні. При збільшенні питомої поверхні незалежно від мінералогічного складу гідратується більше цементу.

Значно прискорити тверднення цементу та підвищити його міцність у віці до 28 діб можна, вводячи спеціальні добавки – прискорювачі тверднення, які є переважно солями одновалентних, двухвалентних та тривалентних металів. Найбільше практичне застосування отримав хлористий кальцій, а також добавки сульфатів та карбонатів натрію та калію.

За механізмом дії поділяють прискорювачі тверднення на три класи:

А) що змінюють розчинність в'язучого і вступають у хімічну реакцію;

Б) хімічно взаємодіють з в'язучим з утворенням важкорозчинних сполук, але не утворюють плівок, що екранують;

В) є центрами кристалізації.

Добавки першого класу прискорюють процес тверднення в'язучих, оскільки збільшують іонну силу розчину та підвищують розчинність клінкерних фаз та новоутворень. Механізм дії добавок другої групи полягає у збільшенні ймовірності утворення зародків кристалізації в

одиниці об'єму суспензії. Готові центри кристалізації впливають тільки на цей процес, а не на розчинення в'язучих. Розчинення – найповільніша стадія тверднення, яка визначає його швидкість. До добавок першого класу можна віднести хлористий калій та нітрат натрію, а також хлористий кальцій та гіпс. До добавок другого класу – карбонат та фториди натрію та калію, до добавок третього класу – гексагідрат трикальцієвого алюмінату, тоберморит, гідросульфоалюмінат кальцію та ін.

Тепловиділення. Гідратація цементу супроводжується виділенням тепла, що може бути встановлене по зміні температури цементного тіста, вміщеного негайно після його замішування. У тонкостінних бетонних конструкціях це тепло порівняно швидко розсіюється та помітно не впливає на структуру цементного каменю.

Проблема тепловиділення привернула увагу у зв'язку з тим, що в масивному бетоні гідротехнічних та інших видів споруд помітно підвищується температура до значення, що часто перевищує приблизно на 323 К, температуру бетону при його укладанні. Зростання температури викликає напруги, які є результатом нерівномірного нагріву та охолодження бетону, при малій його теплопровідності внутрішні шари масиву охолоджуються повільніше поверхневих. При виникненні великої термічної напруги в бетоні можуть з'явитися тріщини. Найбільш термічними мінералами в цементі є C_3S та C_3A , причому C_4AF уповільнює тепловиділення інших мінералів.

Зниження екзотермії портландцементу досягається шляхом зміни мінералогічного складу за рахунок зниження вмісту C_3S та C_3A та збільшення відповідно кількості дикальцієвого силікату та чотирикальцієвого алюмофериту. Тепловиділення портландцементу знаходиться у прямій залежності від швидкості його гідратації. Тому підвищення питомої поверхні цементу, застосування добавок – прискорювачів тверднення сприяють прискоренню тепловиділення, тоді як

введення до складу цементу уповільнювачів тверднення дещо знижує швидкість тепловиділення. Після замішування цементу водою починається виділення тепла, яке спочатку зменшується, потім знову починає зростати відповідно до переривчастого характеру гідратації портландцементу. Термохімічні властивості цементу менше залежать від умов тверднення. Підвищення водоцементного відношення призводить до помітного зростання теплового ефекту у разі застосування алітового та алюмінатного цементів.

Повзучість. Властивість цементного каменю та бетону, що виявляються у безперервних деформаціях під дією тривало доданих навантажень. При знятті навантажень з'являються залишкові деформації. Віднімаючи із загальної деформації садинкову, яку можна визначити у ненавантажених зразків, набувають приблизного значення фактичної деформації повзучості під дією тривалого навантаження. Повзучість цементного каменю та його здатність до релаксації напруги при його висиханні підвищуються.

Морозостійкість. Здатність бетону чинити опір поперемінному заморожуванню та відтаванню при насиченні його прісною або морською водою. Цементний камінь є капілярно-пористим тілом, в якому вода знаходиться в різних фізичних станах, що залежать від фізико-хімічного зв'язку її в гідратних новоутвореннях, характеру і розміру пір, в яких вона міститься. Найбільш швидко в насиченому водою бетоні замерзає «вільна» вода, що знаходиться в порожнинах і макропорах цементного каменю; це відбувається при температурі нижче нуля, оскільки у воді містяться такі розчинні гідратні новоутворення, як лути ін. Як відомо, перетворення води на лід супроводжується збільшенням обсягу на 9%.

Для регулювання властивостей і з метою економії до складу в'язучих речовин вводять різні добавки:

1. *Гідравлічні* – це такі добавки, введення яких підвищує стійкість

в'язучих як при службі в прісних водах, так і у водах, що містять в розчиненому стані мінеральні солі. До них відносяться: опока, діатоміт, трас, туф, вулканічний попіл, доменні шлаки, золи і т.д.

2. *Мікронаповнюючі добавки* – це такі добавки, введення яких дозволяє скоротити витрату в'язучого. До них відносяться: тонкоподрібнені піски, вапняки, доломіт, мергелі, деякі види зол, паливних шлаків та інш.

3. *Добавки, введення яких дозволяє регулювати терміни тужавіння.* Наприклад, для портландцементу як прискорювачі тужавіння використовуються CaCl_2 , NaCl , HCl , рідке скло та інші, а як сповільнювачі тужавіння – гіпс, H_2SO_4 , борати, фосфати, оксалати та інш.

4. *Добавки, введення яких прискорює тверднення цементу і підвищує міцність в ранні терміни гідратації.* Вони є центрами кристалізації. До них відносяться: CaCl_2 , HCl та інш.

5. *Поверхнево-активні добавки,* введення яких дозволяє понизити витрату в'язучого і підвищити морозостійкість. До них відносяться: гідрофільні добавки, застосування яких додає поверхні здатність змочуватися водою (СДБ, ССБ та ін.), а також гідрофобні добавки, що надають поверхні відштовхуючі властивості (сульфанол, асидол, олеїнова кислота, кремнійорганічні гідрофобізатори: ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94).

6. *Пластифікуючі добавки,* введення яких дозволяє підвищити пластичність та понизити водовідділення. До них відносяться: трепел, діатоміт, глина та ін.

РОЗДІЛ 2.

ГІПСОВІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ

Гіпсові в'яжучі останніми десятиліттями усе більше застосовуються у високорозвинених країнах. Це пов'язано з відносно низькими енергетичними витратами, повною механізацією та автоматизацією гіпсового виробництва. Окрім гіпсу у гіпсовій промисловості широко використовуються змішані в'яжучі – гіпсоцементно-пуццоланові, гіпсошлакові та інші. На основі гіпсу отримують різноманітні за призначенням вироби.

2.1. Види гіпсових в'яжучих речовин

Гіпсовими в'яжучими речовинами називають матеріали, що складаються з напівводного гіпсу або ангідриту. Одержання їх засновано на здатності двоводного гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) у процесі нагрівання частково або повністю дегідратуватися.

Гіпсові в'яжучі є повітряними в'яжучими матеріалами, які за умовами теплової обробки, а також швидкістю тужавіння і тверднення поділяють на групи: *безвипальні*, *низьковипальні* (власне гіпсові) і *високовипальні* (ангідритові). Безвипальні гіпсові в'яжучі (гіпсовий цемент) отримують тонким подрібненням природного двоводного гіпсу. Вироби з гіпсового цементу виготовляють шляхом трамбування для створення достатньої кількості контактів між частинками. Низьковипальні гіпсові в'яжучі отримують тепловою обробкою при низьких температурах (110–180 °С), вони складаються, головним чином, з напівводного гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) і характеризуються швидким твердненням. До них належать: будівельний гіпс, формувальний гіпс, високоміцний (технічний) гіпс, медичний гіпс.

Високовипальні гіпсові в'язучі отримують тепловою обробкою за високих температур (600–900 °С), до них переважно входить безводний гіпс (ангідрит – CaSO_4), відрізняються вони повільним твердненням. До них належать: ангідритові в'язучі (ангідритовий цемент), високовипальний гіпс (естріх-гіпс).

2.2. Сировина для отримання гіпсових в'язучих речовин

Для виробництва гіпсових в'язучих як основну сировину застосовують природний двоводний гіпс, ангідрит (CaSO_4), а також гіпсовмісні відходи хімічної промисловості (фосфогіпс, борогіпс, титаногіпс та інш.).

Природний двоводний гіпс – гірська порода осадового походження, складена в основному з крупних або дрібних кристалів двоводного сірчаноокислого кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На вигляд і за будовою гірської породи розрізняють, крупнокристалічний гіпс (гіпсовий шпат), дрібнозернистий гіпс, що нагадує мармур (алебастр), тонковолокнистий гіпс (селеніт) та інш.

Чистий гіпс – білого кольору, домішки додають йому різні відтінки: оксиди заліза забарвлюють його в жовтоватобурі кольори, органічні домішки – в сірі і т.д. Для виробництва гіпсових в'язучих важливе значення має характер кристалізації двоводного гіпсу – дрібно- або грубокристалічний. Дрібнокристалічний гіпс дегідратується швидше і за нижчих температур.

Домішки вапняку в гіпсовому камені є баластом у виробництві будівельного гіпсу, оскільки температура дисоціації вуглекислого кальцію значно вища за температуру теплової обробки низьковипальних гіпсових в'язучих. При виробництві ж високовипальних гіпсових в'язучих вапняк розкладається при випалі, утворюючи при цьому вільний оксид кальцію, що негативно позначається на міцності матеріалу. Відповідно до

викладеного вище при оцінці якості сировини необхідно знати не тільки її хімічний склад, але й фізичну структуру, кількість і вид домішок, характер їх розподілу серед всієї маси матеріалу, оскільки крупні включення негативно впливають на властивості матеріалу.

У гіпсовому камені для виробництва в'язучих речовин вміст домішок повинен бути не більше 5, 10, 20 і 30 мас. % відповідно, для гіпсу 1, 2, 3 і 4-го сортів.

Щільність гіпсового каменю залежить від кількості і виду домішок та дорівнює 2200–2400 кг/м³, об'ємна маса гіпсової щебілки складає 1200–1400 кг/м³, вологість коливається в межах – 3–5 % і більше.

Вміст води в різних партіях гіпсового каменю неоднаковий і залежить від його фізичних властивостей, відносної вологості повітря, пори року і умов зберігання.

В Україні великі родовища природного двоводного гіпсу знаходяться в Донецькій, Хмельницькій, Львівській, Тернопільській і Чернівецькій областях.

Природний ангідрит – це порода осадового походження, що складається в основному з безводного сульфату кальцію CaSO₄. Його поклади зустрічаються рідше за двоводний гіпс, але зазвичай разом з ним, слугуючи підстиляючим шаром для двоводного гіпсу. Під дією ґрунтових вод ангідрит повільно гідратується і переходить у двоводний гіпс. Тому в природі ангідрит рідко складається з одного безводного сульфату кальцію і зазвичай містить до 10 % і більше двоводного гіпсу.

Отже, ангідрит – порода міцніша і щільніша за двоводний гіпс. Його щільність складає 2900–3100 кг/м³. Чистий ангідрит – білого кольору, але залежно від домішок він, як і гіпс, має різні відтінки. Ангідрит зустрічається в Башкирії, Середній Азії і в Україні.

Відходи хімічної промисловості – фосфогіпс, борогіпс та інші сульфатні відходи – можуть служити додатковим джерелом дешевої

сировини для виробництва гіпсових в'язучих речовин.

Фосфогіпс утворюється у значних кількостях при переробці природних фосфатів у фосфорну кислоту, суперфосфат та інші продукти.

При виробництві фосфорної кислоти на 1 т P_2O_5 виходить 4 т фосфогіпсу. Залежно від умов виробництва фосфорної кислоти це дегідратний, напівгідратний і ангідритовий фосфогіпс. Як наслідок цього в осадах утворюється двоводний, напівводний гіпс і ангідрит, вміст яких коливається від 80 до 98 мас. %. Фосфогіпс доцільно заздалегідь відмивати від водорозчинної фосфорної кислоти, або в процесі виробництва гіпсового в'язучого зв'язувати її у важкорозчинні сполуки, оскільки водорозчинний P_2O_5 уповільнює тужавіння і знижує характеристики міцності готового продукту.

Борогіпс – відход при виробництві борної кислоти і бури. Складається, в основному, з двоводного гіпсу (до 76 мас. %) і кремнезему (до 21 мас. %).

Фторогіпс – є відходом фтористоводневої кислоти і плавикового шпату. Складається, в основному з сульфату кальцію (80–85 мас. %), містить до 3 мас. % фтористого кальцію.

Титаногіпс – відход, що одержується з нерозчинного ангідриту і двоводного гіпсу з домішкою TiO_2 і рідкісних елементів.

У процесі хімічного виробництва зазначені відходи виділяються в осад в тонкодисперсному стані у вигляді шламів (порошків з високою вологістю). Внаслідок чого при їх використанні для одержання в'язучих речовин відпадає необхідність в тонкому подрібненні, що спрощує технологію. Проте, неоднорідність цих відходів, а також підвищені енерговитрати, пов'язані з видаленням з них вологи, обмежують поки широке застосування цієї сировини для виробництва гіпсових в'язучих.

2.3. Дегідратація гіпсу

У системі $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ встановлено існування наступних фаз:

- двогідрат сульфату кальцію (двоводний гіпс) – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- напівгідрат сульфату кальцію (напівводний гіпс) – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- розчинний ангідрит III CaSO_4 ;
- нерозчинний ангідрит II CaSO_4 ;
- ангідрит I, що утворюється при температурі понад 1180°C .

З усіх цих фаз стабільними є $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і нерозчинний ангідрит II.

Елементарна ґратка гіпсу складається з чотирьох або восьми молекул (рис. 2.1). Іони Ca^{2+} і групи SO_4^{2-} розташовані шарами і розділені прошарками молекул води, що займають певне положення в кристалічній ґратці гіпсу. Тому видалення навіть частини води призводить до порушення кристалічної ґратки. З іншого боку, розміщення молекул води між шарами іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} обумовлює їх здатність порівняно легко повністю або частково виділятися з кристалів гіпсу.

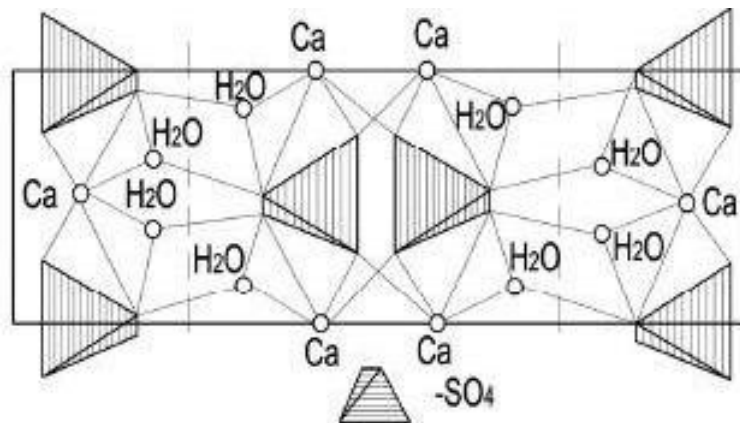


Рисунок 2.1 – Кристалічна структура гіпсу

Дегідратація гіпсового каменю може відбуватися не тільки на повітрі, але і у водному середовищі.

Залежно від того, як відбувається термообробка, утворюється α - і β - модифікації напівгідрату і розчинного ангідриту. Якщо процес

відбувається у середовищі насиченої пари або в розчинах солей, утворюється α -модифікація, якщо у відкритих апаратах, що сполучаються з атмосферою – β -модифікація.

Якщо процес дегідратації відбувається в середовищі насиченої пари або в розчинах солей, то вихід води відбувається в краплиннорідкому стані, зерна при цьому не руйнуються і α -напівгідрат складається з крупних кристалів, внаслідок чого гіпсове в'язуче має меншу водопотребу, а, отже, і вищу міцність.

Схема перетворення двогідрату сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при термічній обробці наведена на рис. 2.2.

Якщо ж процес дегідратації природного гіпсу відбувається в атмосфері ненасиченої водяної пари, то гіпс починає неначе кипіти, набуваючи рухливості і вихід води відбувається у вигляді пари, що призводить до механічного диспергування зерен. Тому β -напівгідрат відрізняється високою дисперсністю, має високу водопотребу, швидко тужавіє і твердне, його характеристики міцності нижчі, ніж у α -напівгідрату.

У результаті перетворення двоводного гіпсу на напівгідрат перебудовується кристалічна ґратка. В процесі подальшого нагрівання випаровується вода, що залишилася, і напівгідрати перетворюються на зневоднені напівгідрати. Температура, при якій відбувається перетворення для β -модифікації 170–180 °С, а для α -модифікації 200–210 °С. При переході з напівгідратів у зневоднені продукти кристалічна ґратка не зазнає змін. У процесі нагрівання до температур 220–360 °С α - і β -зневоднені напівгідрати переходять в β - і α -розчинні ангідрити з перебудовою кристалічної ґратки. α - і β -розчинні ангідрити мають підвищену водопотребу, малу міцність і дуже короткі терміни тужавіння, тому при технологічному процесі отримання будівельного гіпсу уникають нагріву до температур, при яких можливе їх утворення (понад 170–180 °С).

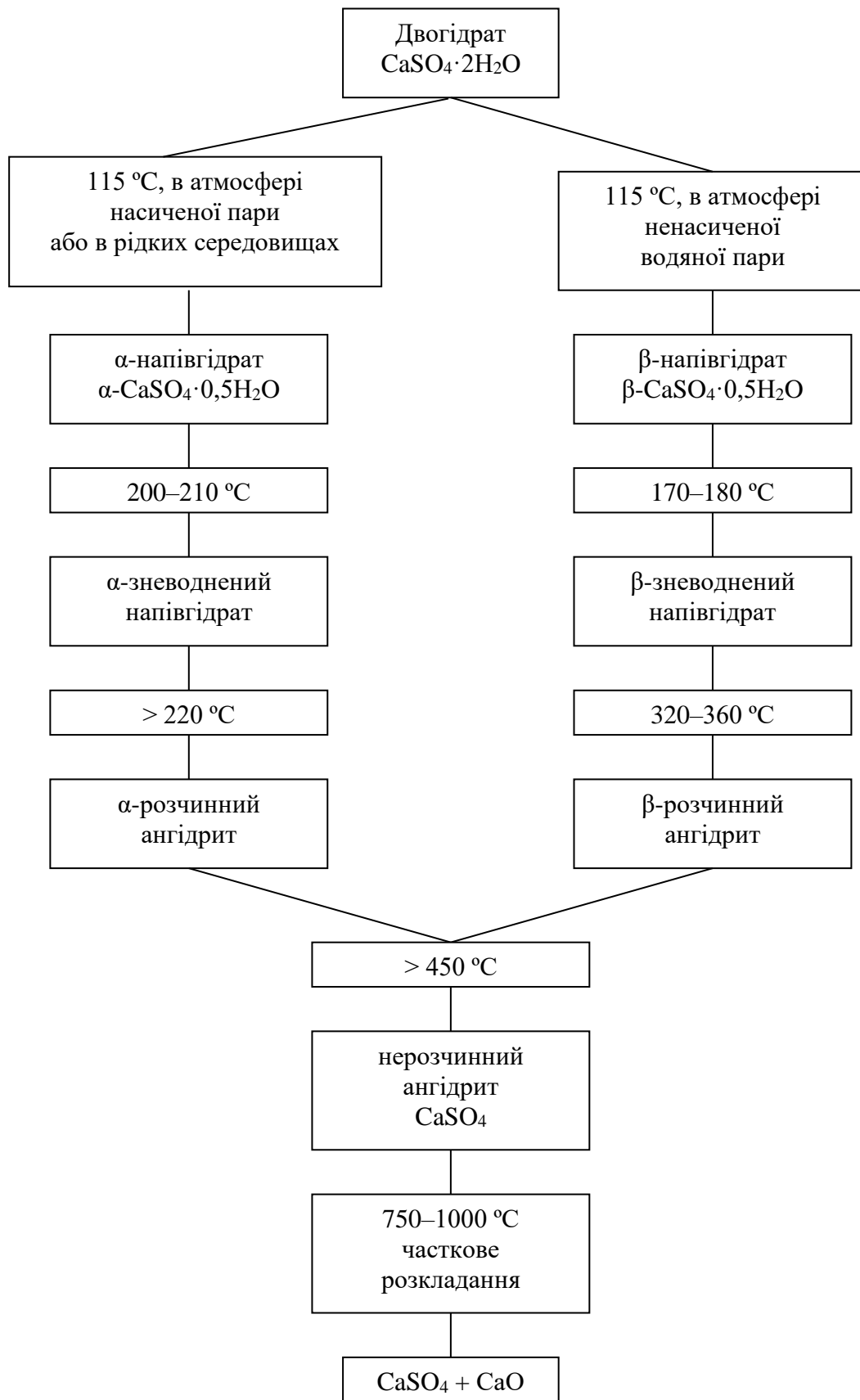


Рисунок 2.2 – Схема перетворення двоводного гіпсу

За температури понад $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ α - і β -розчинні ангідрити перетворюються на нерозчинний ангідрит II, аналогічний природному. Кристалічна ґратка при цьому не перебудовується. Нерозчинний ангідрит II самостійно не гідратується і не твердне, тому його ще називають намертво випаленим.

За температури понад $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ починається часткове розкладання CaSO_4 з виділенням CaO . Гіпс знову набуває здатності тужавіти і тверднути. Проте, ці процеси протікають дуже повільно.

За температури $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ангідрит II переходить в ангідрит I. При температурі близько $1495\text{ }^{\circ}\text{C}$ ангідрит I плавиться і повністю розкладається на CaO і SO_3 .

У кожному окремому діапазоні температур одночасно існують продукти різного ступеня зневоднення. Тому можна говорити лише про переважання того або іншого продукту за даної температури.

З схеми дегідратації двогідрату гіпсу виходить, що на його основі можна отримати різні типи в'язучих матеріалів: під час нагріву гіпсу до $120\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$ в апаратах, що сполучаються з атмосферою, і в автоклавах під тиском $0,13\text{--}0,7\text{ МПа}$ отримують в'язучі матеріали, що швидко тужавіють і швидко твердіють. При нагріві понад $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ отримують високовипальний естріх-гіпс – в'язуче, що повільно тужавіє і повільно твердне.

При дуже тривалому нагріві можна отримати одночасно і α -, і β -напівгідрати в одному шматку гіпсу. Дослідження В.А. Іпатьєвої показали, що введення невеликих кількостей NaCl ($\sim 0,1$ мас. %) у варильний котел, що сполучається з атмосферою, також призводить до збільшення кількості α -напівгідрату, а, отже, і до покращення властивостей гіпсу.

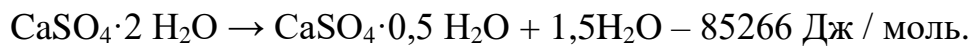
Підвищенню якості напівводного гіпсу сприяє деяке збільшення тривалості теплової обробки, оскільки утворюються сприятливіші умови для дегідратації гіпсу і отримання продукту із зниженою водопотребою.

2.4. Виробництво низьковипальних гіпсових в'язучих

Будівельним гіпсом називається в'язуча речовина, що складається з β -напівгідрату і одержується з природного гіпсу з подальшим або передуючим цьому подрібненням у тонкий порошок.

Випалюють будівельний гіпс в теплових установках, в яких кристалізаційна вода в основному у вигляді пари, виділяється з двоводного гіпсу, що супроводжується утворенням переважно β -напівгідрату.

Двогідрат переходить у напівгідрат за схемою:



Реакція дегідратації є ендотермічною, оскільки вона протікає з поглинанням тепла.

Послідовність технологічних операцій при виробництві гіпсу залежить від виду агрегату, в якому протікає його дегідратація. В даний час на заводах найбільш поширеними є дві технологічні схеми. За першою з них дегідратація здійснюється у варильних котлах періодичної або безперервної дії, в яких матеріал не контактує безпосередньо з топковими газами. При застосуванні варильних котлів за цією схемою гіпсовий камінь необхідно заздалегідь подрібнити. За іншою схемою дегідратація кускового гіпсу відбувається в сушильних барабанах, а випалений продукт піддається подальшому помелу.

Є також технологічні схеми, за якими помел і дегідратація гіпсу поєднуються в одному агрегаті.

Подрібнення, сушка і помел гіпсового каменю.

Гіпсовий камінь надходить на завод з кар'єрів у вигляді кусків розміром до 350 мм або щебінки, що викликає необхідність його дроблення. Кусковий гіпс піддають одно- або двостадійному подрібненню.

Кар'єрна вологість гіпсового каменю може коливатися в значних

межах залежно від його структури, обводнення родовища, пори року і багатьох інших чинників. Більш за все вологість залежить від сумарної поверхні кусків, чим менше розмір кусків, тим вологість більша. Так, наприклад, за інших рівних умов вологість кусків розміром 60 мм складає 1 %, вологість кусків розміром 10 мм – 4 %, а кусків розміром 5 мм – близько 10 %. Оскільки вологий гіпсовий камінь має підвищену в'язкість, то його попередньо слід підсушувати, що полегшує процес подрібнення і збільшує продуктивність помольного обладнання.

Як правило, процес сушки поєднують з процесом помелу. Для одночасної сушки і помелу застосовують аеробільні, шахтні та ролико-маятникові млини. У всі ці млини подаються розбавлені топкові гази з температурою 300–400 °С. Потік газів захоплює подрібнений і підсушений матеріал з камери подрібнення вгору, звідки тонкі частинки разом з газами потрапляють у пилоосаджувальні пристрої, а грубі частинки випадають з потоку і повертаються у млин. Змінюючи швидкість потоку газів, можна регулювати тонкість помелу гіпсу. Чим більша швидкість потоку, тим грубіший помел і навпаки. Зазвичай швидкість руху газів підтримується в межах 3,5–6,0 м/с. Продуктивність шахтних млинів складає 5–25 т/год, ролико-маятникових – до 10 т/год.

До недавнього часу до тонкості помелу гіпсового каменю висували лише одну вимогу – залишок на ситі № 02 не повинен перевищувати 15 %. Проте, дослідженнями встановлено, що в процесі помелу бажано отримувати якомога більше частинок неправильної форми. Така вимога впливає з особливостей процесу дегідратації, який перебігає нерівномірно по осьових напрямках кристалів. Найбільша швидкість дегідратації спостерігається в площині водних шарів, а в площині перпендикулярній їй, дегідратація практично не відбувається. У зв'язку з цим необхідної форми частинки виходять при подрібненні в млинах ударної дії, оскільки гіпсовий камінь має менший опір до удару, аніж при стиску.

2.5. Теплова обробка гіпсу

Отримання гіпсових в'язучих, що складаються з β -напівгідрату.

Варіння в гіпсоварильних котлах. Серед агрегатів, в яких проводиться теплова обробка гіпсу, найбільш поширені варильні котли. Їх переваги перед іншими агрегатами полягають в простоті конструкції, чистоті і однорідності. Недоліком котлів є періодичність дії, а отже, зайві витрати на завантаження і вивантаження. Крім того, днище і обвід котлів часто прогорають, тому потрібний додатковий час на ремонтні роботи.

Заводи обладнані котлами місткістю 15 м³ з продуктивністю 7 т/год, а останнім часом встановлюються котли місткістю 25 м³ з продуктивністю 11 т/год. Гіпсовими котлами є зварні барабани з кришкою і сферичним днищем. Усередині котла розташовані жарові труби, мішалки з обертовими лопастями, які перемішують гіпс для забезпечення рівномірного нагріву. Прикріплені до мішалки відрізки ланцюгів зчищають гіпс з днища, оберігаючи його від прогару. Котел вмурований в цегляну кладку, під якою споруджена топка. Топкові гази обігривають котел зовні, а потім проходять по жарових трубах.

Завантажують гіпс в котел або конвеєром, або пневматично при включеній мішалці. При цьому зберігається належна рухливість гіпсу. Зазвичай під час надходження до котла гіпс має температуру 60–70 °С, протягом перших 30 хв варіння він нагрівається до температури 120–150 °С, при якій починається його інтенсивна дегідратація (кипіння). В процесі дегідратації температура в котлі залишається постійною, а після закінчення дегідратації температура починає підійматися, а гіпс осідати. Для повного перетворення гіпсу на напівгідрат зазвичай після кипіння його нагрівають ще на 20–30 °С, оскільки навіть 1–2 мас. % двогідрату в готовому продукті різко погіршують його властивості, прискорюючи терміни тужавіння і збільшуючи водопотребу. При температурі гіпсу понад 180 °С виникає небезпека утворення розчинного ангідриту, який

негативно впливає на властивості гіпсу. Як правило, варіння гіпсу триває 1,5–3 год. Проте, низкою вчених доведено, що збільшення тривалості варіння гіпсу до 4–6 год веде до різкого зниження водопотреби і підвищення його показників міцності приблизно в 2 рази.

З гіпсоварильних котлів гіпс потрапляє в бункер «томління». В ньому відбувається дегідратація залишків двогідрату гіпсу за рахунок фізичної теплоти матеріалу, а водяна пара, що виділяється при цьому, йде на гідратацію зневодненого напівгідрату і розчинного ангідриту. Тому після вилежування гіпсу його якості покращуються.

У теперішній час як за кордоном, так і в Україні, частину котлів періодичної дії переобладнано для безперервного варіння.

Хоча при варінні в котлах гіпс піддається попередньому помелу, помел його після дегідратації є необхідною стадією, оскільки він забезпечує різке покращення пластичних властивостей гіпсу і підвищення його активності.

Вторинний помел здійснюють у трубних млинах. В процесі помелу відбувається дегідратація двоводного гіпсу, що не розклався, а розчинний ангідрит гідратується і переходить у напівгідрат. Цьому сприяє підвищення температури гіпсу під час помелу до 115–120 °С. Тому, якщо здійснюється вторинний помел, відпадає потреба в камерах «томління», оскільки процеси в млині протікають швидше та з більшою повнотою. Інтенсифікація процесу дегідратації у варильних котлах може бути досягнута за рахунок введення в гіпс певної кількості солей (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2), які знижують парціальний тиск пари над гіпсом, сприяючи зниженню температури дегідратації.

Дегідратація гіпсу в обертових печах. Основна перевага обертових печей – безперервність процесу виробництва. Разом з цим вони мають істотний недолік, що полягає в нерівномірності випалу, оскільки при короткочасному перебуванні кусків гіпсу в печах всередині них можуть

залишатися зерна двогідрату, що не розклалися, тоді як в поверхневих шарах куска, в результаті зіткнення з гарячими топковими газами, може відбуватися зневоднення аж до утворення розчинного ангідриту. За цією технологією необхідно дуже ретельно дотримуватися технологічного режиму. Найбільшого поширення набули печі типу сушильних барабанів, в яких обігрів здійснюється газами, що проходять усередині барабану. Також застосовуються печі з обігрівом топковими газами зовнішньої поверхні барабана та печі, поєднуючи зовнішній обігрів з внутрішнім.

В обертові печі зазвичай завантажують гіпсову щебінку розміром 10–20 і 25–35 мм, а гіпсову дрібницю використовують або для гіпсування ґрунтів, або після помелу додають у гіпсоварильні котли. Випалена щебінка вилежується, а потім розмелюється в кульових млинах.

Продуктивність сушильних барабанів – 7–8 т/год, а обертової печі із зовнішнім обігрівом – 5,6 т/год.

Сумісний помел і дегідратація гіпсу. У зв'язку з тим, що температура дегідратації гіпсу низька, існує декілька варіантів сумісного помелу і дегідратації. При цьому як помельні апарати використовуються різні швидкохідні млини (шахтні, роликові, аеробільні). Гіпсовий камінь з щокової дробарки потрапляє в млин, куди подаються розбавлені до потрібної температури топкові газу. У млині відбувається одночасно сушка, дегідратація і помел. Готовий гіпс осідає через систему циклонів і фільтрів на зберігання в силоси. Гіпс, випалений таким чином, має швидкі терміни тужавіння (початок 2–3 хв, кінець – 6–8 хв), склад його неоднорідний.

Помел і дегідратацію гіпсу можна одночасно здійснювати також і в кульовому млині. Недолік кульових млинів полягає в тому, що вони не пристосовані до введення топкових газів. Перевага – якість гіпсу вища, завдяки тривалішому перебуванню в них гіпсового каменя, ніж в швидкохідних млинах.

До агрегатів безперервної дії відносяться також агломераційні решітки, що являють собою безперервну металеву сітку, на якій знаходиться гіпсовий щєбінь, що рухається через камеру випалення, у верхній частині якої знаходяться пальники, а нижня частина з'єднана з пилоосаджувальними пристроями. Гіпс обпалюється променистою енергією факела і при безпосередньому контакті з гарячими газами. У випаленому матеріалі міститься значна кількість розчинного ангідриду.

2.6. Високоміцний технічний гіпс

Отримання гіпсових в'язучих, що складаються з α -напівгідрату.

Гіпсові в'язучі, що складаються з α -напівгідрату і мають підвищену міцність, отримують обробкою паром під тиском або варінням в рідких середовищах.

Обробка паром під тиском відбувається в автоклавах. Технологічна схема автоклавної обробки кускового гіпсового каменя включає: завантаження каменю, підвищення тиску і нагрів матеріалу, пропарювання під тиском, сушку напівгідрату при температурі 90–95 °С, помел. Існує багато різних варіантів автоклавів, а також велика кількість режимів їх роботи.

У горизонтальних автоклавах отримують високоміцний гіпс при тиску насиченої пари 0,7 МПа протягом 5–6 год, сушка матеріалу триває ~ 17 год.

У запарювальному апараті тиск пари складає 0,23 МПа і температура 125 °С протягом 5–8 год, після цього матеріал в апараті висушують гарячими топковими газами при температурі 120–160 °С протягом 3–5 год.

Отриманн гіпсу варінням у рідких середовищах. У рідких середовищах температура розподіляється рівномірно, теплопередача здійснюється інтенсивніше, хімічні реакції та пов'язані з ними структурно-кристалічні зміни речовин протікають швидше і більш повно.

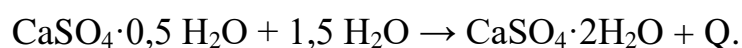
Як рідкі середовища можуть застосовуватися водні розчини низки солей. Позитивні результати дає варіння за температури 105–130 °С в розчинах CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄ та інш. Після варіння в цих розчинах матеріал, що осідає, фільтрується і промивається до видалення слідів солей. Потім матеріал сушиться і подрібнюється.

Гіпс, отриманий таким чином, має високі характеристики міцності – до 60 МПа.

2.7. Тверднення напівводного гіпсу

Тверднення в'язучих полягає в поступовому перетворенні пластичного тіста на каменеподібну масу. Процес тверднення супроводжується низкою хімічних і фізико-хімічних перетворень. Початком тверднення є тужавіння. В процесі тужавіння пластичне тісто, яке має велику рухливість, починає ущільнюватися і густішати, що відповідає початку тужавіння, потім воно остаточно втрачає рухливість, перетворюючись на землисто-рихле тверде тіло, яке ще не має істотної міцності, що відповідає кінцю тужавіння. Подальші хімічні і фізико-хімічні перетворення ведуть до поступового зростання міцності, тобто тверднення.

Реакція гідратації напівводного гіпсу:



Реакція екзотермічна (з виділенням тепла) і її тепловий ефект становить 133 кДж/кг.

Першу теорію тверднення гіпсу висунув Ле Шательє ще наприкінці XIX ст. Ця теорія відома під назвою кристалізаційної. Ле Шательє експериментально встановив, що розчинність напівгідрату у воді в 3,5 рази перевищує розчинність двоводного гіпсу (8,5 і 2,05 г/л в перерахунку на

CaSO_4 , відповідно). Виходячи з різниці в розчинності, Ле Шательє пояснював процес тверднення таким чином. Напівгідрат розчиняється у воді, утворюючи насичений розчин. Потім відбувається його гідратація, а внаслідок того, що розчинність двоводного гіпсу значно менша, розчин по відношенню до нього стає перенасиченим, і він осідає, оскільки в результаті гідратації напівгідрату розчин по відношенню до нього став ненасиченим, нові порції напівгідрату переходять у розчин, і так до тих пір, поки вся кількість напівгідрату не перетвориться на двоводний гіпс і не закристалізується.

У 20-х роках ХХ ст. Байков О.О. висунув нову теорію тверднення, відповідно до якої процес тверднення розбивається на три періоди. У I періоді (підготовчому) відбувається розчинення напівгідрату з утворенням насиченого розчину. У II періоді (період колоїдації) відбувається гідратація, безпосереднє приєднання води до твердого тіла (топохімічний механізм), внаслідок чого виникає велика кількість колоїдних мас. У III періоді (період кристалізації) дрібнокристалічний гіпс, який є термодинамічно нестійким, перекристалізується в крупніші кристали. Завдяки процесам перекристалізації і збільшується міцність.

Ці періоди не слідують один за одним, а частково перекриваються. Утворення кристалічного зростка відбувається в два етапи: на I - утворюються контакти між кристалами, на II – обростає каркас. Цей процес призведе до зміцнення структури, проте, надмірне зростання кристалів викликає внутрішню напругу, в результаті якої міцність зменшується. Міцність гіпсових виробів в сухому стані вище міцності у вологому стані в 2–3 рази, що пояснюється не подальшим процесом гідратації, а випаровуванням води і кристалізацією розчиненого в ній двогідрату, що зміцнює контакти між кристалами. Для прискорення цього процесу гіпсові вироби сушать при температурі не вище 60–70 °С для уникнення повторної дегідратації. При повному висиханні виробу

зростання міцності гіпсу припиняється.

2.8. Властивості і області застосування низьковипалених гіпсових в'язучих

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-82-99, умовне позначення низьковипаленого гіпсового в'язучого повинно складатися з індексів, що характеризують його марку (межі міцності при стиску і вигині), терміни тужавіння і тонкість помелу.

Встановлені ДСТУ марки гіпсових в'язучих (Г-2, Г-3, Г-4, Г-5 і так далі, Г-25) відповідають мінімальним значенням (у МПа) границь міцності при стиску зразків з гіпсового тіста через 2 год. тверднення за нормальних умов.

Залежно від термінів тужавіння низьковипалені гіпсові в'язучі розділяють на (А) швидко, (Б) нормально і (В) такі, що повільно тверднуть. Початок тужавіння для гіпсу з індексом А повинен наступати не раніше 2 хв, а кінець не пізніше 12 хв; для Б відповідно до 6 хв і 30 хв, В – початок не раніше 20 хв.

За тонкістю помелу розрізняють гіпс грубого (І), середнього (ІІ) і тонкого (ІІІ) ступенів помелу з мінімальними залишками на ситі № 02 відповідно не більше 23, 14, і 2 %.

Наприклад, умовному позначенню Г-5 А ІІІ – відповідає гіпсове в'язуче міцністю на стиск не менше 5 МПа, швидкотверднуче, тонкого помелу.

На практиці дуже часто застосовують добавки, які регулюють терміни тужавіння. Для уповільнення термінів тужавіння застосовують: кератиновий сповільнювач (продукт обробки копит і рогів каустичною содою), кістковий клей, активований СаО, буру, ССБ, казеїн і так далі. Ці речовини знижують розчинність напівгідрату. Для прискорення тужавіння застосовують NaCl, двугидрат гіпсу та інш.

Нізьковипалені гіпсові в'язучі застосовуються, головним чином, для виробництва перегородчастих плит, панелей, гіпсової сухої штукатурки, вентиляційних коробів. Широко використовуються для архітектурних, тепло- і вогнезахисних, звукопоглинаючих виробів, ніздрюватих бетонів. Формувальний гіпс застосовують для виготовлення форм, моделей, виробів в будівельній, керамічній, машинобудівній та інших галузях промисловості. Медичний гіпс застосовують для виготовлення гіпсових бинтів, пов'язок і в стоматології.

Основним недоліком гіпсових в'язучих є їх низька водостійкість.

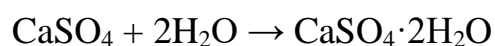
2.9. Високовипалений гіпс

Випал природного двоводного гіпсу або природного ангідриду при температурі 800–1000 °С і подальший помел продукту випалу дає в'язучу речовину, яку називають високовипаленим гіпсом (естріх-гіпсом).

Затверділий естріх-гіпс відрізняється значною щільністю, меншою водопотребою. Тому він стійкіший до дії води, хоча і не є абсолютно водостійким.

Випал високовипаленого гіпсу проводять в шахтних або обертових печах. При випалі гіпс повністю зневоднюється і утворюється безводий CaSO_4 . Крім того, відбувається часткове розкладання CaSO_4 з утворенням сполук типу $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{CaO}$.

Тверднення естріх-гіпсу засноване на переході безводого сульфату кальцію в двогідрат без проміжного утворення напівгідрату за реакцією:



Гідратація відбувається повільно, зазвичай процес тужавіння перебігає протягом 12–36 год, його можна прискорити за рахунок більш тонкого помелу або добавки квасців чи інших солей.

Існує три марки високовипаленого гіпсу: 10, 15, 20.

Колір високовипаленого гіпсу білий, введенням в нього різних пігментів можна отримати кольорові вироби, а додаванням окремих шматків забарвлених порід – мозаїчні вироби. Відмінні особливості естріх-гіпсу: вироби з нього мають низьку тепло- і звукопровідність, підвищену водо- і морозостійкість, високий коефіцієнт здатності до стирання (0,04–0,06 кг/м²).

Застосовують естріх-гіпс для виготовлення безшовних підлог, штукатурних розчинів, для кладок внутрішніх стін будівель, штучного мармуру та інших будівельних потреб.

РОЗДІЛ 3.

ПОВІТРЯНЕ ВАПНО

Повітряним вапном називається в'язуче, отримане помірним випалом (не доводячи до спікання) карбонатних порід, які містять до 8 мас. % глинистих домішок. Розрізняють наступні види вапна:

- а) *негашене комове* – продукт випалу карбонатних порід;
- б) *негашене мелене* – продукт помелу комового вапна;
- в) *гідратне (вапно-пушонка)* – порошкоподібний продукт гідратації негашеного вапна.

Повітряне вапно забезпечує тверднення і збереження міцності будівельних розчинів в повітряно-сухих умовах.

3.1. Сировинні матеріали

Для виробництва вапна застосовують гірські породи, що складаються з карбонату кальцію, який зустрічається в природі у вигляді двох модифікацій: кальциту і арагоніту.

Вапняні породи є осадовими утвореннями органогенного або хімічного походження. Органогенні вапняки утворилися в різні геологічні епохи зі скупчень раковин і панцирів моллюсків-корененіжок, зцементованих високодисперсним кальцитом. Хімічні вапняки виділилися в твердій формі з водного розчину гідрокарбонату кальцію внаслідок переходу його в карбонат.

Колір вапняних порід залежить від домішок. Чисті вапняки зазвичай білого кольору. Домішки оксидів заліза і марганцю забарвлюють їх в жовтуваті, бурі, червонуваті тони, домішки вуглецьвмісних речовин – в сірі і навіть чорні. Найбільш характерні для вапняків домішки: $MgCO_3$, SiO_2 , глинисті, гіпс, пірит, фосфор.

Високодисперсний кремнезем і глинисті домішки при їх вмісті до 5–7 мас. % і правильно вибраному режимі випалу не знижують якість вапна, тоді як домішки гіпсу і піриту є небажаними, оскільки призводять до появи легкоплавкої евтектики.

При вмісті глинистих домішок від 8 до 25 мас. % вапняки називаються мергелистими, при вмісті карбонату магнію від 5 до 20 мас. % – доломітизованими і від 25 до 45 мас. % – доломітами.

Карбонатні породи, що використовуються для виробництва вапна, за хімічним складом розділяються на сім класів (табл. 3.1), а оскільки найбільш характерною є присутність в карбонатах $MgCO_3$, то у зв'язку з цим розрізняють наступні види вапна: магнезіальне (вміст MgO до 5 мас. %), магнезіальне (вміст MgO до 20 мас. %), доломітове (вміст MgO до 40 мас. %).

Таблиця 3.1 – Вимоги, що висуваються до хімічного складу карбонатної сировини

Компонент	Вміст, мас. %, для класів						
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
$CaCO_3$, не менше	92	86	77	72	52	47	72
$MgCO_3$, не більше	5	6	20	20	45	45	8
Глинисті домішки ($SiO_2+Al_2O_3+ Fe_2O_3$)	3	8	3	8	3	8	20

З сировини класів А і Б отримують відповідно жирне і пісне магнезіальне вапно, В і Г – магнезіальне, Д і Е – доломітове, Ж – гідралічне.

За структурою вапняки поділяються на: кристалічні зернисті мармуроподібні, щільні тонкозернисті, оолітові, вапняні туфи, вапняки-черепашники, крейда, доломітизовані вапняки і доломіт. Усі різновиди

вапняків, за винятком мармуру, який йде на оздоблювальні роботи, можуть застосовуватися для виробництва вапна.

Сировиною для виробництва вапна можуть служити не тільки природні матеріали, але й відходи карбонатних порід, що утворюються при видобуванні сировини для металургійної, хімічної та інших галузей промисловості, а також відходи інших виробництв (карбонатні відходи цукрового виробництва, ацетилену і т. д.).

Фізичні властивості сировини (міцність, стирання) обумовлюють вибір агрегату для випалу, а хімічний склад – вибір температури випалу.

3.2. Виробництво негашеного вапна

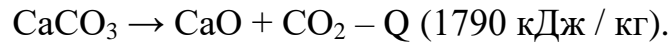
Виробництво комового негашеного вапна складається із видобування, подрібнення і випалу вапняку. Високоякісне вапно можна отримати тільки при випалі кусків сировини, що мало відрізняються по розмірах. Використання різних фракцій сировини призводить до нерівномірного випалу; дрібні фракції перепалюються, утворюється намертво випалений, неактивний матеріал, крупні шматки всередині не допалюються.

Випал карбонатних порід є основним технологічним процесом у виробництві вапна. Метою випалу є якнайбільш повне розкладання карбонатів і отримання високоякісного продукту з оптимальною структурою.

Випал карбонатів здійснюється в шахтних печах, обертових печах, печах з киплячим шаром і в зваженому стані. Вибір того чи іншого агрегату для випалу вапна залежить від фізико-механічних властивостей сировини і виду палива. При випалі щільного вапняку застосовують обертові та шахтні печі.

При випалі відбувається низка складних фізико-хімічних процесів, що визначають якість продукту. Основним процесом при випалі є

декарбонізація вапняку:



Але, якщо в сировині є глинисті і піщані домішки, то під час випалу між ними і карбонатами відбуваються реакції з утворенням силікатів, алюмінатів і феритів кальцію.

Процес дисоціації CaCO_3 – оборотна реакція, її напрям залежить від температури і парціального тиску CO_2 в середовищі, в якому знаходиться карбонат кальцію, що дисоціює.

Дисоціація вуглекислого кальцію можлива лише за умови, якщо тиск дисоціації буде більше парціального тиску CO_2 в навколишньому середовищі. При звичайній температурі розкладання CaCO_3 неможливе, оскільки тиск дисоціації незначний. Встановлено, що лише при температурі 600°C в середовищі, позбавленому вуглекислого газу (у вакуумі), починається дисоціація вуглекислого кальцію, причому вона відбувається дуже повільно. При подальшому підвищенні температури процес дисоціації CaCO_3 прискорюється.

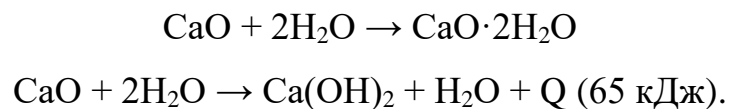
При 880°C відбувається інтенсивне розкладання CaCO_3 , а при температурі вище 900°C підвищення її на кожні 100°C прискорює декарбонізацію вапняку приблизно в 30 разів.

Практично декарбонізація починається при температурі на поверхні кусків близько 850°C . Розкладання CaCO_3 відбувається не відразу, а починається з його поверхні і поступово переходить всередину. Вибір температури випалу вапняку визначається багатьма чинниками. Чим вище щільність і чистота випалюваної сировини, тим більшою повинна бути температура випалу. На практиці чисті щільні вапняки випалюють при температурі 1200°C , а іноді при 1300°C . Вапняки, що містять значну кількість глинистих домішок, і м'які вапняки випалюють при температурі

1050–1150 °С, а які містять значну кількість магнезійних домішок при 900–1000 °С. Доломіт випалюють при 800 °С. Тривалість перебування вапняку в зоні випалу залежить від розмірів кусків і температури випалу.

Комове вапно є напівфабрикатом. Для того, щоб його можна було застосовувати в будівництві, вапно переводять в порошкоподібний стан або помелом, або гасінням.

Гасіння вапна – це процес взаємодії вапна з водою, при якому вапно перетворюється на гідрат і цей процес відбувається за наступною схемою:



$\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що утворюється, метастабільний і швидко переходить в $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який має назву портландит. Під час переходу CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ щільність останнього зменшується. Тому при гасінні вапно розсипається в порошок. Завдяки значному тепловиділенню відбувається інтенсивне розігрівання маси, що супроводжується пароутворенням.

У початковий період гасіння вода контактує із зернами вапна і інтенсивно взаємодіє з поверхневим шаром. На зернах утворюється плівка з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що перешкоджає проникненню води до внутрішніх шарів вапна, і процес гідrataції поступово сповільнюється. Підвищення температури впливає на процес гасіння подвійно. З одного боку, при підвищенні температури знижується розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і на зернах вапна, які ще не прореагували, утворюються більш товстіші плівки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, з іншого боку, процес дифузії води через ці плівки до вапна різко прискорюється. В результаті при підвищенні температури на 10 °С швидкість гасіння подвоюється. На розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ впливають різні речовини. При додаванні лугів його розчинність різко знижується. При введенні сахарози, NaCl , KCl розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підвищується. Відповідно, при введенні

різних добавок можна регулювати швидкість гасіння вапна. До добавок, що прискорюють процес гасіння вапна, відносяться NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂, NH₄Cl, HNO₃, Ca(NO₃)₂ та інші. До добавок, що уповільнюють процес гасіння, відносяться: сульфати, фосфати, гіпс, хромати, ПАВ. Прискорює процес гасіння вапна також механічна дія – перемішування, вібрація, оскільки при цьому з частинок, що не прореагували, здирається оболонка Ca(OH)₂.

Теоретично для гасіння вапна необхідна кількість води – 32,13 % маси CaO. На практиці для гасіння вапна потрібно значно більше води, оскільки частина її випаровується. Залежно від того, скільки води витрачено для гасіння, отримують три різних кінцевих продукта. Якщо кількість води ~ 70 % маси вапна, отримують *вапно-пушонку* (або гідрат). Гідратне вапно є тонким порошком з розміром зерен ~ 0,01 мм і менше. Якщо води узято для гасіння 200–250 мас. %, утворюється пластичне *вапняне тісто*, в якому міститься приблизно 50 мас. % води. При введенні в негашене вапно води в 10 разів, більше ніж теоретично необхідно, отримуємо *вапняне молоко*.

Рихле, м'яко випалене вапно, що містить мало домішок, гаситься швидше і утворює жирне високопластичне тісто. Щільне вапно з великою кількістю домішок гаситься поволі і утворює пісне малопластичне тісто.

Схема гасіння вапна в пушонку (рис. 3.1).

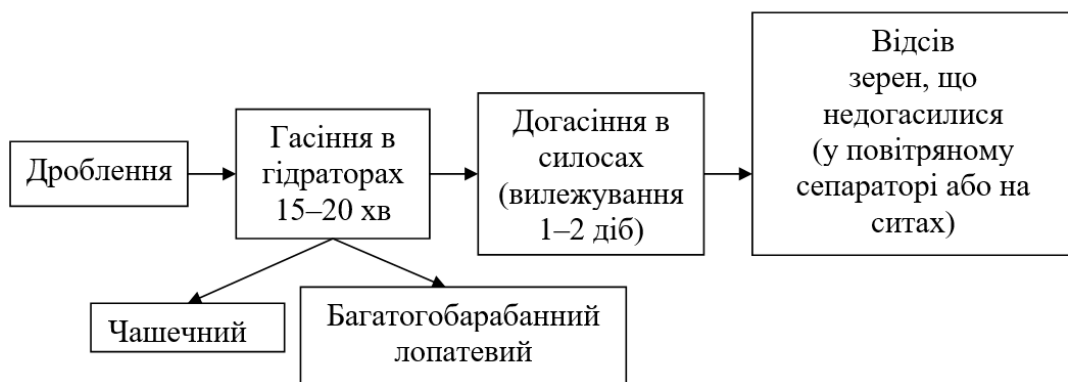


Рисунок 3.1 – Схема гасіння вапна в пушонку

Гасіння вапна проводять в барабанних, лопатевих, бігункових, фрезерних вапногасильних машинах, в яких передбачена подача гарячої води для прискорення процесу гідратації особливо для сортів вапна, що повільно гасяться.

Вапняним тістом називається продукт, що отримується при гасінні вапна водою, узятою в кількості, достатній для здійснення реакції гідратації оксидів і утворення пластичної, тістоподібної маси. Ця кількість води зазвичай складає 2,5 л на 1 кг вапна. Частинки гідроксиду кальцію дрібніші, ніж при гасінні в пушонку. Тісто містить 50–55 мас. % твердої фази і 45–50 мас. % механічно і адсорбційно зв'язаної води.

Схема гасіння вапна в тісто (рис. 3.2):

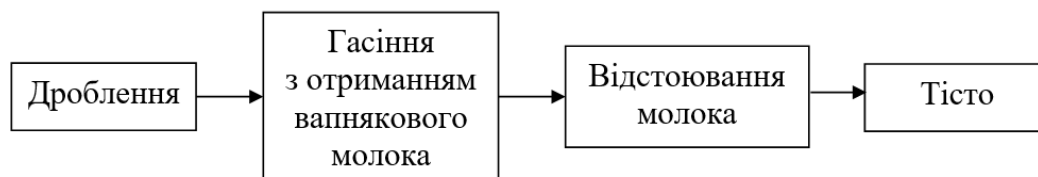


Рисунок 3.2 – Схема гасіння вапна в тісто

Вапняне молоко отримують при введенні в негашене вапно води, кількість якої перевищує теоретичне в 10 разів. Розмір частинок вапна у вапняному молоці складає приблизно 1 мкм. Подальше збільшення кількості води призводить до гасіння вапна у вапняну воду.

3.3. Мелене негашене вапно

У 30-х роках минулого століття Смірнов І.В. запропонував використовувати у вапняно-піщаних розчинах не вапняне тісто, а мелене негашене вапно.

Виробництво меленого негашеного вапна здійснюється за схемою (рис. 3.3).



Рисунок 3.3 – Схема виробництва негашеного вапна

Встановлено, що в певних умовах вапно може тверднути в результаті переходу CaO в Ca(OH)_2 , тобто за рахунок реакції гідратації. Оскільки при гасінні вапна в пушонку виходить розпушена маса, в якій частинки Ca(OH)_2 відокремлені повітряним прошарком, а при гасінні великою кількістю води утворюється тісто, де частинки розділені водними плівками, то тверднення не відбувається. Якщо ж підібрати певну кількість води замішування вапна, то за процесами гідратації слідуватимуть процеси тужавіння і тверднення.

Застосовуючи мелене негашене вапно необхідно точно дотримуватись певних правил:

1. Вапно повинне бути тонко подрібненим. Залишок на ситі № 008 не повинен перевищувати 10 %. Питома поверхня вапна повинна бути в межах 3500–5000 $\text{cm}^2/\text{г}$ (оскільки крупні частинки в процесі гасіння викликають місцевий перегрів, пароутворення і внутрішню напругу).

2. Необхідно дотримуватись певного водовапняного співвідношення. Кількість води зазвичай повинна складати 100–150 % маси вапна і підбиратися у кожному окремому випадку експериментально з урахуванням температури навколишнього середовища і швидкості гідратації вапна.

3. Необхідно відводити теплоту або вводити сповільнювачі гасіння. На практиці застосовують ССБ, гіпс та інші.

Мелене негашене вапно має певні переваги перед гідратним вапном і вапняним тістом. По-перше, в процесі його тверднення приймають участь

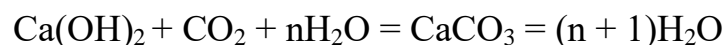
силікати, алюмінати і ферити кальцію, що знаходяться у вапні. По-друге, створюються сприятливіші умови для гасіння MgO. По-третє, вироби з негашеного меленого вапна можуть тверднути при знижених температурах за рахунок значного тепловиділення.

Помел вапна проводиться в різних агрегатах залежно від властивостей подрібнюваного продукту. Перед помелом комове вапно слід подрібнювати. М'яко випалене вапно без перепалу, недопалу і кварцових домішок добре подрібнюється у валкових, ролікових, бігункових, маятникових млинах, що працюють за принципом розчавлювання, найчастіше подрібнення проводиться в кульових млинах.

В процесі помелу в мелене негашене вапно можна вводити мінеральні добавки, більшість з яких підвищує водостійкість виробу, не погіршуючи при цьому інші властивості. Як мінеральні добавки застосовують доменний і паливний шлак, золи, вулканічну пемзу, туф, попіл, трепел.

3.4. Тверднення гашеного вапна

Тверднення розчинів на гашеному вапні називається *карбонатним твердненням*. Це тверднення обумовлене двома процесами: кристалізацією Ca(OH)₂ при висиханні вапняних розчинів і карбонізацією гідроксиду кальцію відповідно до реакції:



Окремі кристали Ca(OH)₂ в процесі зростання переплітаються між собою, склеюються і неначе затискають піщинки. Процес кристалізації відбувається поволі і міцність вапняних розчинів протягом місяця досягає лише 0,5–1,0 МПа.

Процес карбонізації відбувається, в першу чергу, в поверхневих

шарах. Карбонізація глибинних шарів тривала, оскільки плівка CaCO_3 , що утворюється, має низьку проникність. Тому всередині добре ущільнених розчинів довгий час зберігається значна кількість Ca(OH)_2 . Випаровування води з розчину також сприяє збільшенню міцності. Кристали CaCO_3 , що утворюються, зростають один з одним, з кристалами гідроксиду кальцію і зернами заповнювача, обумовлюючи тверднення. Разом з карбонатами можливе утворення сполук типу $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca(OH)}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. При карбонізації гідроксиду кальцію об'єм твердої фази збільшується, що призводить до додаткового ущільнення і зміцнення тверднучого матеріалу. Утворення CaCO_3 веде до підвищення міцності і водостійкості виробів. Реакція між кварцевим заповнювачем і Ca(OH)_2 за нормальних умов практично не відбувається. Проте, якщо замість піску як заповнювач застосовувати активні добавки (шлаки, мелена недовипалена цегла та інш.), то разом з утворенням карбонатів, можливо також формування гідросилікатів кальцію, тобто тверднення протікає за типом гідросилікату.

3.5. Тверднення меленого негашеного вапна

Поступове перетворення на тверде тіло розчинів на негашеному вапні в результаті взаємодії CaO з водою, виникнення і кристалізація гідратних утворень називається *гідратним твердненням*.

Процес гідратного тверднення відрізняється від карбонатного тим, що на його першому етапі гідратується безводний оксид кальцію. Цей процес може проходити як топомічно, так і через розчин. Гідроксид кальцію виділяється в колоїдному стані. Колоїдні частинки створюють коагуляційну структуру, яка переходить в кристалізаційну. Спочатку виникає мало кристалічних зародків, потім їх кількість збільшується, починається процес зростання окремих кристалів і на певному етапі спостерігається взаємне зчеплення і зрощення окремих кристалів.

3.6. Властивості і області застосування вапна

Об'ємна маса комового вапна коливається від 1600 до 2600 кг/м³ (залежно від температури випалу і домішок), меленого – 1100–1300 кг/м³, пушонки – 600–700 кг/м³. Вапняні розчини на гідратному вапні і вапняному тісті тужавіють і тверднуть поволі: міцність через 28 діб досягає 0,5–1,0 МПа, розчини на меленому вапні тужавіють протягом 15–60 хв, міцність при стискання – 2–3 МПа.

Застосовують у вигляді розчинів для наземної цегляної і кам'яної кладки, в штукатурних роботах, для виготовлення бетонів низьких марок, щільних і ніздрюватих силікатних виробів (силікатної цегли, блоків, панелей та інш.). Негашене вапно використовують в металургії, в хімічній промисловості (при виробництві соди, каучуку і так далі), в сільському господарстві (для нейтралізації кислих ґрунтів). Вапняне молоко використовують в цукровій і целюлозно-паперовій промисловості.

РОЗДІЛ 4.

ГІДРАВЛІЧНЕ ВАПНО

Гідравлічним вапном називається продукт, що отримується випалом нижче температури спікання мергелистих вапняків, які містять до 25 мас. % глинистих і високодисперсних піщаних домішок.

При випалі таких мергелів разом з CaO утворюється і значна кількість силікатів, алюмінатів і алюмоферитів кальцію, які додають отриманому продукту гідравлічні властивості.

4.1. Сировина для виробництва гідравлічного вапна

Сировина для виробництва гідравлічного вапна характеризується *гідравлічним* (або основним) модулем, тобто відношенням відсоткового вмісту CaO до вмісту кислотних оксидів:

$$m = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Гідравлічний модуль повинен знаходитися в межах 1,7–9,0. Чим нижчий гідравлічний модуль, тим сильніше виражені гідравлічні властивості, тобто менше вільного CaO залишається при випалі. Чим вищий гідравлічний модуль, тим вапно ближче до повітряного. Залежно від значення модулю вапно буває *слабогідравлічним* ($m = 4,5-9,0$) і *сильногідравлічним* ($m = 1,7-4,5$). Слабогідравлічне вапно при взаємодії з водою інтенсивно гаситься, розсипається в порошок, тому кількість зерен, що не погасилися і мають гідравлічні властивості, в ньому мала.

Сильногідравлічне вапно повільно гаситься. Якщо гідравлічний модуль дорівнює 1,7–2,2, воно не гаситься зовсім і за властивостями наближене до романцементу. Таке вапно називається *граничним* або

цементним.

Гідравлічний модуль не є достатньою характеристикою сировини, оскільки за його значенням не можна судити про те, до складу яких мінералів входять кислотні оксиди і наскільки рівномірно вони розподілені в сировині.

Так, SiO_2 може входити до складу глинистих мінералів або у вигляді рівномірно розподіленого високодисперсного кварцу, або у вигляді крупних зерен кварцового піску. У першому випадку SiO_2 інтенсивно реагуватиме з CaO при випалі, у в другому – залишиться у вигляді інертного наповнювача або баласту.

Рівномірність розподілу домішок має істотне значення, оскільки сировина для виробництва гідравлічною вапна не піддається помелу і усереднюванню.

Разом з глинистими і кварцовими домішками мергелісті вапняки зазвичай містять доломіт, слюду та інші домішки, які тією чи іншою мірою впливають на режим випалу і властивості готового продукту.

4.2. Процеси, що відбуваються під час випалу гідравлічного вапна

Гідравлічне вапно, залежно від виду сировини, випалюють при температурі 900–1150 °С, а іноді і при 1200 °С. При цьому в сировині відбувається ряд хімічних перетворень. В першу чергу зневоднюються глинисті мінерали і розкладаються карбонати кальцію та магнію: CaO , CaCO_3 і частково MgO вступають в твердофазні реакції з кислотними оксидами (SiO_2 і дегідратованою глиною).

Термодинамічні методи вивчення ймовірності перебігу тих або інших реакцій при взаємодії CaO з SiO_2 і глинистими мінералами показали, що в системі CaO-SiO_2 як первинний продукт утворюється β -двохкальцієвий силікат $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), в системі $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ –

алюмінат кальцію $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), а при взаємодії CaO з глинистими мінералами – геленіт $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (C_2AS).

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ починає утворюватися вже при температурі понад $600\text{ }^\circ\text{C}$, проте з достатньою швидкістю процес перебігає при температурі понад $900\text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено, що $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, отриманий за відносно низьких температур $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, не має здатності переходити в γ -форму, а його характеристики міцності значно вищі, ніж у β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, отриманого при випалі портландцементу ($1400\text{--}1450\text{ }^\circ\text{C}$).

$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ починає утворюватися при температурі понад $700\text{ }^\circ\text{C}$. У зв'язку з тим, що в сировині зазвичай міститься незначна кількість Al_2O_3 , то при температурі вище $1000\text{ }^\circ\text{C}$ починає утворюватися гідравлічно інертний геленіт, який розкладається при температурі $1100\text{ }^\circ\text{C}$. За цієї ж температури утворюється і алюмоферит кальцію $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF). Виходячи з викладеного вище, найраціональніше випалювати сировину для гідравлічного вапна або при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$ (і навіть нижче), коли утворюється основна кількість активних мінералів, таких як $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ та β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, або при температурі $1100\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$, коли розкладається гідравлічно інертний геленіт.

Якщо сировина для виробництва гідравлічного вапна значною мірою доломітизована, то випал бажано проводити при якомога нижчих температурах, щоб уникнути утворення інертного періклазу (MgO) і монтичеліту ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) замість β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. При високому вмісті в сировині оксидів заліза в результаті випалення утворюється певна кількість рідкої фази, у вигляді скла, що містить $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ і $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

4.3. Виробництво і тверднення гідравлічного вапна

Основними технологічними операціями при виробництві гідравлічного вапна є: видобування сировини, його дроблення, випал і

помел. Видобувають і дроблять мергелисті породи так само, як і вапняки. Випал мергеля проводять або в шахтних печах з виносними топками, або в обертових печах.

Після випалу вапно дроблять на щоккових або молоткових дробарках, а потім проводять помел в кульових млинах до залишку на ситі № 008 не більше 5–7 %.

Тверднення гідравлічного вапна супроводжується процесами, характерними для повітряного і гідравлічного тверднення, CaO гідратується до Ca(OH)₂. Надалі при вологому твердненні поступово гідратуються силікати, ферити і алюмінати кальцію, які утворюють відповідно гідросилікати, гідроферити і гідроалюмінати кальцію як в колоїдному, так і в субмікрокристалічному стані. З часом гідрати ущільнюються, пронизуються кристалами Ca(OH)₂, утворюючи єдиний конгломерат. У зв'язку з подвійним характером процесів, що відбуваються при твердненні, рекомендується комбінований режим тверднення гідравлічного вапна. Спочатку необхідні повітряно-сухі умови, а потім вологі. Чим вищий гідравлічний модуль, тим довше потрібно витримувати виробу з вапна за повітряно-сухих умов тверднення. Надалі для повнішого перебігу процесів гідратації гідравлічних складових сприятливішими є вологі умови.

4.4. Властивості гідравлічного вапна

Об'ємна маса гідравлічного вапна в рихлому стані складає 700–800 кг/м³, а в ущільненому – 1000–1100 кг/м³, щільність – 2600–3000 кг/м³.

Водопотреба гідравлічного вапна нижча, ніж повітряного. Це пояснюється тим, що до складу його окрім CaO входять силікати, алюмінати і ферити кальцію. Такі сполуки є спіснювачами і тому знижують пластичність розчинів.

Терміни тужавіння залежать від вмісту у вапні вільного CaO.

Слабогідралічне вапно тужавіє швидше, а твердне повільніше, ніж сильногідралічне. Початок тужавіння зазвичай наступає через 0,5–2 год, кінець – через 2–16 год.

При замішуванні водою вільний СаО, присутній у вапні, енергійно гаситься, що викликає розтріскування.

Для запобігання такому явищу Баженов П.І. запропонував застосовувати двоступінчате замішування. Спочатку до вапна додають 10–15 мас. % води, витримують 20–30 хв, після чого додають решту кількості води, необхідної для отримання заданого легкоукладання.

Манжурнет В.В. запропонував вводити в гідралічне вапно під час помелу 2–5 мас. % гіпсу, який уповільнює процес гасіння і тим самим усуває небезпеку виникнення шкідливих деформацій. Додаток гіпсу також сприяє підвищенню міцності вапняково-піщаних розчинів.

Міцність розчинів на гідралічному вапні вища за міцність розчинів на повітряному вапні. Гідралічне вапно випробовують у зразках – балочках розміром 40×40×160 мм в розчині 1:3, зберігання зразків проводиться 7 діб у вологих і 21 добу у воді. Через 28 діб межа міцності при стисканні зразків слабогідралічного вапна не нижча 1,7 МПа, а з сильногідралічного – не менше 5 МПа.

4.5. Застосування гідралічного вапна

При додаванні до 5 мас. % різних мінеральних пігментів можна отримувати кольорове вапно, що використовується як декоративно-оздоблювальний матеріал. Пігменти, що вводяться у вапно, повинні бути лугостійкими, до них відносять: охра, сурик, червону мелену цеглу і т. д.

Гідралічне вапно застосовують при виготовленні будівельних розчинів, для виробництва пуццоланових цементів, легких і важких бетонів низьких марок. Також гідралічне вапно використовують як

основу під фресковий живопис, для стабілізації ґрунтів при будівництві доріг з малою інтенсивністю руху. Розчини і бетони на гідравлічному вапні мають високу довговічність при експлуатації в повітряно-вологих умовах.

Поперемінне зволоження і висушування, заморожування і відтавання негативно позначається на виробках з гідравлічного вапна через їх знижену щільність.

4.6. Романцемент

Романцемент отримують випалом, не доводячи до спікання, і подальшим помелом вапняних або доломітизованих мергелів, що містять більше 25 мас. % глинистих домішок. У романцемент для регулювання властивостей можна вводити до 5 мас. % гіпсу і до 15 мас. % активних мінеральних добавок. Гідравлічний модуль сировини для отримання романцементу дорівнює 1,1–1,7. Як сировину зазвичай застосовують натуральні мергелі.

Випалюють мергелі при температурі 900–1000 °С. Температура випалу залежить від вмісту в сировині оксидів магнію. Малодоломітизовані мергелі можна випалювати при більш високій температурі. В процесі випалу мергелів відбуваються такі самі твердофазні реакції, що і при отриманні гідравлічного вапна. Майже все вапно зв'язується в силікати, алюмінати, ферити і алюмоферити кальцію, утворюється також деяка кількість геленіту та волластоніту (CS). Вміст вільного оксиду кальцію не повинен перевищувати 1–2 мас. %.

Виробництво романцементу полягає у видобуванні і подрібненні сировини, випалі і подальшому помелі. Випал ведуть в шахтних печах з виносними топками. Після випалу матеріал витримується на складі 3–5 діб. При вилежуванні невелика кількість вільного вапна, яка може міститися в романцементі, гідратується вологістю повітря.

Помел випаленого продукту здійснюється в кульових млинах. При

помелі вводять до 3–5 мас. % гіпсу для регулювання термінів тужавіння. Подрібнюють романцемент до проходження крізь сито № 02 не менше 90 % і крізь сито № 008 – не менше 75 %. Проте, для покращення в'язучих властивостей раціонально подрібнювати романцемент до залишку на ситі № 008 – 5–8 %. Об'ємна маса романцементу в рихлому стані дорівнює 800–1000 кг/м³, в ущільненому – 1100–1300 кг/м³. Щільність романцементу знаходиться в межах 2600–3000 кг/м³.

Тужавіння і тверднення романцементу обумовлене гідратацією гідравлічно активних сполук. У результаті гідратації утворюються гідросилікати кальцію групи $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{B})$, трьохкальцієвий гідроалюмінат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гідроферити $2\text{--}3\cdot\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гіпс реагує з алюмінатами кальцію, утворюючи $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ – еттрінгіт, який сприяє уповільненню тужавіння.

Терміни тужавіння романцементу залежать від хімічного складу, тонкості помелу, дозування гіпсу. Зазвичай початок тужавіння настає через 15–30 хв після замішування водою, а кінець його затягується до 12–24 год. Процес тужавіння прискорюється при збільшенні вмісту алюмінатів.

Водопотреба романцементу дещо менша, ніж у гідравлічного вапна, і значно більша, ніж у портландцементу, та складає 30–50 % від маси цементу. Романцемент є повільнотверднучим в'язучим, міцність у віці 28 діб становить 5–7 МПа. З часом міцність зразків з романцементу при твердненні у вологих умовах поступово зростає.

РОЗДІЛ 5. МАГНЕЗІАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ

До магнезіальних в'яжучих відносяться каустичний магнезит і каустичний доломіт, що виготовляються помірним випалом природних магнезитів і доломітів. Особливістю цих в'яжучих є те, що вони замішуються не водою, а водними розчинами певних солей.

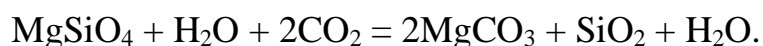
5.1. Сировина для виробництва магнезіальних в'яжучих

Основною сировиною для магнезіальних в'яжучих служать карбонат магнію $MgCO_3$ або подвійний карбонат кальцію і магнію $CaMg(CO_3)_2$.

Магнезит ($MgCO_3$) кристалізується у вигляді ромбоедричних кристалів в тригональній сингонії. Колір магнезиту білий з жовтими або сірими відтінками, іноді сніжно-білий. Твердість магнезиту 4–4,5, щільність 2900–3100 кг/м³. Характерною відмінністю магнезиту від кальциту є те, що під дією соляної кислоти він не скипає на холоді, а розчиняється лише при нагріванні.

Магнезит у порівнянні з кальцитом в природі поширений значно менше. Поклади кристалічного магнезиту утворилися гідротермальним шляхом. Вони, зазвичай, зустрічаються в тих районах, де є родовища доломіту або доломітизованих вапняків.

Приховано кристалічні різновиди магнезиту виникли в результаті вивітрювання ультраосновних порід. Магнезіальні силікати, що містяться в цих породах, під впливом води і CO_2 повністю руйнуються:

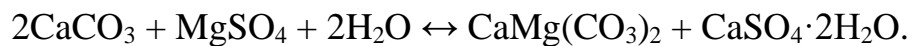


У кристалічному магнезиті є домішки доломіту, а у приховано

кристалічному – домішки вільного SiO₂ (опал) або зв'язаного (силікати магнію) кремнезему, що пояснюється походженням цих мінералів.

Доломіт більш поширеніший в природі, ніж магнезит. Хімічна формула доломіту CaMg(CO₃)₂. В його кристалічній решітці іони Ca²⁺ і Mg²⁺ змінно чергуються уздовж потрійної вісі. Колір доломіту сірувато-білий, іноді з жовтуватим, бурим або зеленуватим відтінком. Твердість 3,5–4,0, щільність 2800–2900 кг/м³.

Частиною доломітових родовищ, вочевидь, є хімічні осади. Дуже часто доломіт зустрічається в стародавніх відкладеннях. Вважають, що доломіт міг утворитися в результаті хімічної взаємодії CaCO₃ і MgCO₃ в морській воді відповідно до реакції:

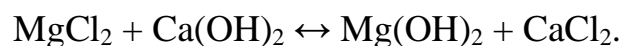


На користь цієї теорії свідчить те, що доломітові породи часто супроводжуються покладами гіпсу, ангідриту.

Брусит (Mg(OH)₂) кристалізується в тригональній сингонії. Має типову шарувату структуру, колір білий, твердість 2,5, щільність 2300–2400 кг/м³.

В першу чергу магнезійна сировина йде для отримання металевого магнію, потреб хімічної і нафтохімічної промисловості, а також для виробництва високоякісних вогнетривів. Тому випуск магнезійних в'язучих матеріалів, не зважаючи на те, що вони мають низку цінних властивостей, обмежений.

В останні роки велика робота проводиться щодо отримання MgO з морської води. Mg(OH)₂ отримують з ропи осадженням за допомогою вапняного молока:



5.2. Каустичний магнезит

Каустичним магнезитом називається порошок, що складається в основному з оксиду магнію і отримується помелом магнезиту, випаленого при 700–800 °С.

При випалі магнезиту відбувається його розкладання:



Реакція розкладання карбонату магнію йде з поглинанням тепла. Розкладання MgCO_3 починається при температурі 400 °С, але інтенсивно преребігає при 600–650 °С. Збільшуючи температуру випалу понад 800 °С оксид магнію поступово ущільнюється і набуває грубокристалічної будови. У такому вигляді MgO називається переклазом, який практично не взаємодіє з водою. Крім того, за температури 850–900 °С починає розкладатися CaCO_3 (майже завжди присутній в сировині), з утворенням CaO , який погіршує властивості в'язучих.

Каустичний магнезит має щільність 3100–3400 кг/м³.

Для випалу магнезиту застосовують різні печі, найбільшого поширення набули шахтні печі з виносними топками, а також обертові. У шахтних печах випалюється магнезит, фракція якого – 50–60 мм, а температура випалу 700 – 800 °С, в обертових печах розмір кусків магнезиту близько 10–15 мм, а температура випалу складає 900–1000 °С. Вища температура випалу в обертових печах пояснюється тим, що тривалість перебування матеріалу в них значно менша. Продуктивність шахтних печей – 20–30 т/добу, а обертових – 50–120 т/добу.

Випалений матеріал розмелюють в кульових млинах. Каустичний магнезит подрібнюють до залишку на ситі № 02 не більше 5 %, а на ситі № 008 – не більше 25 %.

Готове в'яжуче зазвичай упаковують в металеві барабани, щоб запобігти його гідратації.

При замішуванні водою каустичного магнезиту реакції гідратації протікають дуже повільно, міцність досягається дуже низька. При замішуванні ж розчинами хлориду магнію – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бішофіт) або сірчаноокислого магнію – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (епсоміт) швидкість тверднення різко зростає.

Співвідношення між компонентами при замішуванні хлоридом магнію приймають в межах MgO – 62–67 мас. %, а $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 33–38 % з щільністю водного розчину 1,08–1,25 г/см³.

Співвідношення ж між компонентами при замішуванні водним розчином сірчаноокислого магнію щільністю 1,1–1,15 г/см³ складає MgO – 80–84 %, і $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 16–20 %, перераховуючи на зневоднений MgSO_4 .

Для зменшення гігроскопічності і збільшення водостійкості виробів застосовують суміші з MgCl_2 і залізним купоросом FeSO_4 у співвідношенні 1:1.

Чим вища концентрація замішувачей, тим повільніше протікає тужавіння і тверднення, і тим вища кінцева міцність. Проте, застосування розчинів з щільністю вище 1,30 г/см³ призводить до появи тріщин і утворення висолів.

Тужавіння і тверднення каустичного магнезиту обумовлене гідратацією оксиду магнію.

При замішуванні каустичного магнезиту водним розчином солей MgCl_2 або MgSO_4 швидкість взаємодії MgO з водою різко зростає внаслідок підвищеної розчинності у таких розчинах.

За теорією Байкова О.О., в цьому випадку спочатку розчиняється MgO . Коли розчин виявиться ненасиченим по відношенню до MgO , вода починає реагувати з ним, прямо приєднуючись до його частинок, що знаходяться в твердій фазі, тобто без попереднього переходу в розчин.

Гідрат магнію, що утворюється при цьому, виділяючись на поверхні частинок каустичного магнезиту у вигляді гелеподібних мас, зв'язує їх. Гелеподібні продукти гідратації внаслідок випаровування води і гідратації внутрішніх шарів частинок каустичного магнезиту, що не прореагували, ущільнюються, відбувається їх перекристалізація при одночасному твердненні всієї системи.

За Шелягиним В.В., при твердненні каустичного магнезиту відбувається взаємодія між MgO і $MgCl_2$, причому утворюються оксихлорид магнію $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ і гідроксид магнію.

За Пащенкою О.О. при гідратації у присутності $MgCl_2$ на I етапі утворюється гідроксихлоридмагнію складу $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$, який є метастабільним і з часом розпадається на $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ і $Mg(OH)_2$. У затверділому каустичному магнезиті рентгенофазовим аналізом встановлена присутність фаз $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ і $Mg(OH)_2$.

При гідратації у присутності $MgSO_4$ утворюється гідроксисульфат магнію складу $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$.

На основі каустичного магнезиту можна також отримувати *гелевий цемент*, тверднення якого засноване на тому, що адсорбована вода, що міститься в гелі $Mg(OH)_2$, видалається введенням MgO . При цьому гель ущільнюється і кристалізується. Замість MgO для хімічного зв'язування адсорбованої води можна вводити випалений доломіт, прожарені Al_2O_3 , BaO , CaO . Затверділі гелеві цементи складаються з гідроксиду магнію або з суміші гідроксиду магнію і гідроксидів алюмінію, барію або кальцію. Вони мають значну міцність.

Магнезіальні в'язучі з каустичного магнезиту є повітряними в'язучими. Об'ємна маса в слабконасипному стані складає $700\text{--}850 \text{ кг/м}^3$.

Терміни тужавіння залежать від температури випалу і тонкості помелу каустичного магнезиту: перевипал і грубий помел уповільнюють, а недовипал і тонкіший помел прискорюють процес тужавіння. Початок

тужавіння наступає не раніше 20 хв, кінець тужавіння – не пізніше 6 год від початку замішування.

Міцність на стиск магнезіального цементу, замішаного водним розчином $MgCl_2$ з щільністю $1,2 \text{ г/см}^3$, через 1 добу тверднення досягає 30–50 МПа, через 28 діб зразки з розчину 1:3 (цемент до піску) в умовах повітряного тверднення досягають 40–60 МПа (через добу набирає 30–50 % міцності, а через 7 діб – 60–90 %). Магнезіальний цемент відноситься до швидкотвердіючих в'язучих матеріалів.

На відміну від інших в'язучих речовин каустичний магнезит дає високоякісні розчини і бетони не тільки з мінеральними, але і з органічними заповнювачами (тирса, стружки, та інш.), додаючи останнім високу біостійкість, тобто стійкість проти гниття. Проте, необхідно враховувати при цьому показники набухання і усадки. Небажано, щоб вони перевищували відповідно 1,5 і 2 мм/м.

5.3. Застосування магнезіального цементу

Застосовують магнезіальний цемент як будівельний матеріал:

- для створення теплої безшовної, так званої, ксилолітової підлоги (ксилоліт – з грецьк. дерево-камінь), основним заповнювачем в яких служить деревинна тирса. Ці підлоги відносно малопровідні, мало здатні до стирання, гігієнічні, не горючі і довговічні; до їх складу вводять азбест, тальк і мармурову крихту.

- для виготовлення ксилолітових плиток, сходів та інших виробів;

- для виробництва теплоізоляційних фибролітових плит, заповнювач в цьому випадку – довговолокниста деревинна маса, стружки, костриці та інш.;

- для виготовлення різних теплоізоляційних матеріалів (пеномагнезиту, газомagneзиту).

5.4. Каустичний доломіт

Каустичним доломітом називається порошок, що складається з оксиду магнію і вуглекислого кальцію, одержаний помелом доломіту, випаленого при 600–700 °С. У каустичному доломіті містяться зазвичай глинисті і піщані домішки та невеликі кількості оксиду кальцію (до 2 мас. %).

Доломіт є подвійною вуглекислою сіллю магнію і кальцію $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Випалюючи доломіт при різних температурах можна отримувати матеріали різного складу і призначення:

- за температури 650–750 °С – каустичний доломіт, що складається з MgO і $CaCO_3$;
- за температури 750–850 °С – доломітовий цемент, що складається з MgO , CaO і $CaCO_3$;
- за температури 900–1000 °С – доломітове вапно, що складається з MgO і CaO ;
- за температури 1400–1500 °С – металургійний доломіт, що випалюється до спікання, він не взаємодіє з водою і тому не має в'язучих властивостей.

Каустичний доломіт повинен містити не менше 15 мас. % MgO і не більше 2,5 мас. % CaO , а втрати при прожарюванні – бути в межах 30–35 мас. %. Його якість визначається вмістом MgO і температурою випалу.

Для виробництва каустичного доломіту застосовують шахтні та обертові печі. Помел випаленого матеріалу здійснюється в кульових млинах. Каустичний доломіт повинен подрібнюватися до залишку на ситі № 02 не більше 5 %; а на ситі № 008 не більше 25 %. Проте його в'язучі властивості значно покращуються при тонкішому помелі. Каустичний доломіт замішують водними розчинами $MgCl_2$ і $MgSO_4$ зазвичай тієї же концентрації, що і каустичний магнезит, основними продуктами

тверднення є оксихлориди магнію. Наявність вільного оксиду кальцію в каустичному доломіті різко погіршує його якість, оскільки CaO реагує з водними розчинами солей магнію з утворенням CaCl_2 або CaSO_4 . У зв'язку з цим регламентується вміст вільного оксиду кальцію в каустичному доломіті, його вміст не повинен перевищувати 2,5 мас. %.

Щільність каустичного доломіту знаходиться в межах 2780–2850 кг/м^3 , об'ємна маса в слабконасипному стані складає 1050–1100 кг/м^3 . Терміни тужавіння: початок тужавіння при кімнатній температурі настає через 3–10 год, а кінець тужавіння – через 8–20 год. після замішування.

Каустичний доломіт характеризується меншою міцністю ніж каустичний магнезит. Межа міцності при стиску зразків, виготовлених з розчину 1:3 (в'язуче : пісок), через 28 діб повітряного тверднення в досягає 10–30 МПа.

Застосовують каустичний доломіт, як і каустичний магнезит, для виготовлення ксилоліту, фіброліту, теплоізоляційних матеріалів, штукатурних робіт.

РОЗДІЛ 6. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

6.1. Хіміко-мінералогічна характеристика портландцементного каменю

Портландцементом називається гідравлічна в'язуча речовина, що одержується тонким подрібненням цементного клінкеру з гіпсом, а іноді й зі спеціальними добавками. Властивості портландцементу визначаються, перш за все, якістю клінкеру. Добавки, що вводяться, призначені для регулювання тих або інших властивостей.

Якість цементного клінкеру може бути охарактеризована:

- 1) вмістом окремих оксидів – хімічним складом;
- 2) вмістом клінкерних мінералів – мінералогічним або фазовим складом;
- 3) модульними характеристиками і коефіцієнтом насичення.

Хімічний склад. Основними компонентами портландцементного клінкеру є CaO , SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 , сумарний вміст яких складає 95–97 % маси клінкеру. Окрім цих оксидів, залежно від виду використаної сировини, клінкер зазвичай містить невеликі кількості MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 і т. д.

У звичайному клінкері кількість оксидів коливається в наступних межах мас. %: CaO – 63–66; SiO_2 – 21–24; Al_2O_3 – 4–8; Fe_2O_3 – 2–4; MgO – 0,5–5,0; SO_3 – 0,3–1,0; R_2O – 0,4–1,0; TiO_2 – 0,2–0,5; P_2O_5 – 0,1. Як основні, так і другорядні складові впливають на процес випалу клінкеру і властивості цементу, що одержується.

Підвищений *вміст CaO* забезпечує одержання високоміцного швидкотверднучого портландцементу, але в той же час знижується морозо- і сульфатостійкість матеріалу. Обов'язковою умовою одержання

високоякісного клінкеру є повне зв'язування СаО кислотними оксидами. Відповідно до ДСТУ, вміст СаО у вільному стані не повинен перевищувати 2 мас. %.

Кремнезем утворює з оксидом кальцію силікати, здатні до гідравлічного тверднення. Портландцемент з підвищеним вмістом SiO₂ має високу міцність в пізніші терміни тверднення, відрізняється підвищеною стійкістю в сульфатних водах, при гідратації виділяється помірна кількість теплоти.

Глинозем утворює з оксидом кальцію алюмінати. Підвищення вмісту Al₂O₃ веде до швидкого тужавіння і прискорення тверднення портландцементів, але при цьому знижується морозо- і сульфатостійкість.

Оксид заліза (III) служить плавнем і покращує спікання клінкеру. Портландцементи з високим вмістом Fe₂O₃ при малому вмісті глинозему мають підвищену сульфатостійкість. За швидкістю зростання міцності такі портландцементи наближаються до висококремнеземистих.

Оксид магнію (джерело – доломітизовані вапняки) – небажана домішка, гідратується у вже затверділому цементі із збільшенням об'єму, що викликає зниження міцності і навіть руйнування. Вміст MgO в клінкері не повинен перевищувати 5 мас. %.

Луги (джерело – глинистий компонент суміші) не бажані домішки, оскільки значна їх кількість в клінкері негативно впливає на процеси гідратації, а також призводить до утворення висолів і вицвітів на виробках. Вміст лугів – не більше 0,6 мас. % у цементах, особливо для цементів, які використовуються в гідротехнічному будівництві, оскільки відбувається їх взаємодія з активним кремнеземом, викликаючи надмірне розширення і руйнування бетону.

Оксид титану – потрапляє з глинистої сировини, є корисним компонентом, сприяє покращенню кристалізації клінкерних мінералів, вміст TiO₂ – не більше 5 мас. %.

Мінералогічний склад. Основними фазами портландцементного клінкеру є аліт (C_3S), біліт (C_2S) і проміжна речовина.

Аліт – найважливіший клінкерний мінерал – силікат кальцію, що визначає міцність, швидкість тверднення та інші властивості. Вміст аліту в клінкері 45–60 мас. %, за складом відрізняється від чистого C_3S , оскільки містить тверді розчини оксидів (рис. 6.1)

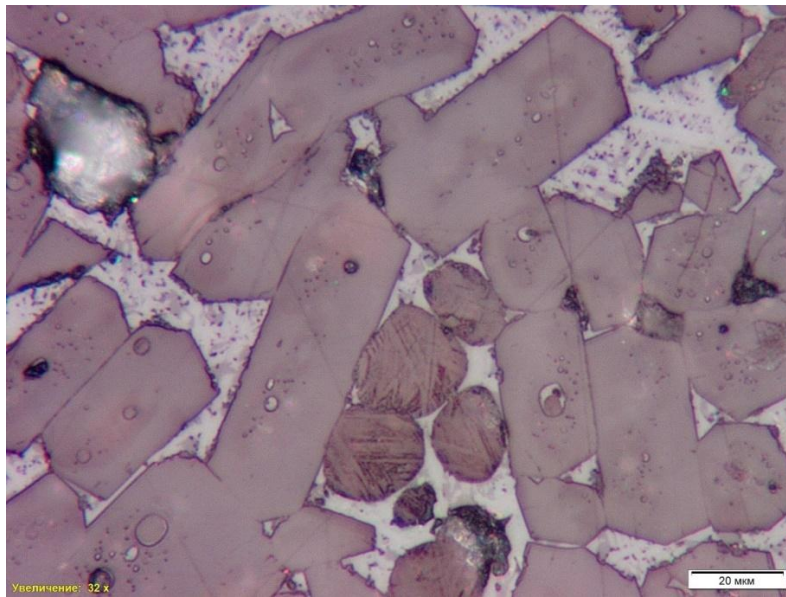


Рисунок 6.1 – Шестикутні кристали аліту в портландцементному клінкері
($\times 32$)

Беліт – в звичайному клінкері вміст його 20–30 мас. %, відрізняється за складом від чистого C_2S , містить різні домішки. В процесі випалу клінкеру можливе утворення декількох поліморфних модифікацій C_2S . Найбільш характерною в промислових клінкерах є β -форма (рис. 6. 2).

Проміжна речовина розташована між кристалами аліту і біліту і включає алюмінат, алюмоферитну фази, другорядні мінерали в кристалічному стані, а також склоподібну фазу.

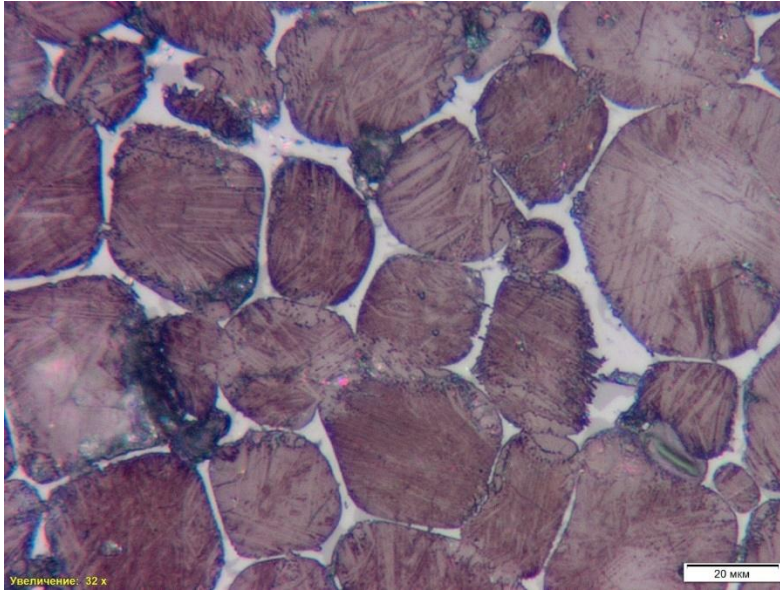


Рисунок 6.2 – Округлі кристали беліту в портландцементному клінкері
(×32)

Алюмінати кальцію зустрічаються у вигляді $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) і $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_5A_3) або $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7). C_3A кристалізується у вигляді дуже дрібних кристалів. Значна його частина входить до складу склоподібної фази.

Алюмоферитна фаза (целіт) є твердим розчином змінного складу, залежним від співвідношення Al_2O_3 і Fe_2O_3 в клінкері, а також від режиму охолодження. За складом ця фаза близька до $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) - браунміллериту.

Склоподібна фаза або клінкерне скло представляє собою рідку фазу клінкеру, що не встигла закристалізуватися. У промислових клінкерах її вміст 6–12 мас. %.

Мікроструктура портландцементного клінкеру наведена на рис. 6.3.

За мінералогічним складом звичайні клінкери містять мас. %: C_3S – 40–60; C_2S – 15–35; C_3A – 4–14; C_4AF – 18–10. Залежно від вмісту мінералів в клінкері, портландцемент може бути:

- високоалітовим – > 60 мас. % C_3S ;

- алітовим – 50–60 мас. % C_3S ;
- белітовим – > 35 мас. % C_2S ;
- алюмінатним – > 15 мас. % C_3A ; < 10 мас. % C_4AF ;
- алюмоферітним – < 7 мас. % C_3A ; > 18 мас. % C_4AF .

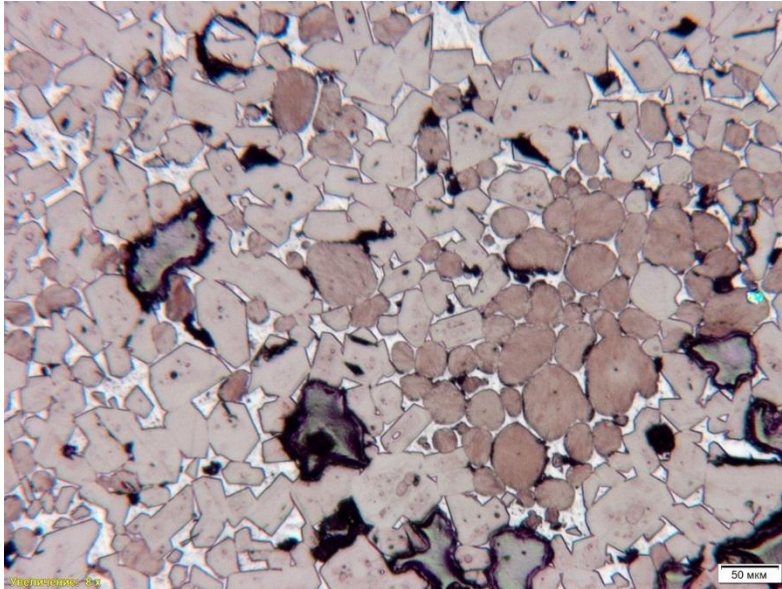


Рисунок 6.3 – Мікроструктура портландцементного клінкеру ($\times 8$)

На властивості портландцементу впливає також його структура і характер кристалізації окремих мінералів.

6.2. Коефіцієнт насичення і модульні характеристики

Ці характеристики клінкеру базуються на визначенні співвідношень між найважливішими оксидами.

Спочатку використовували лише *гідралічний* або *основний модуль m* , проте цієї характеристики виявилось недостатньо.

Додатковими характеристиками є *силікатний (кремнеземний)* і *алюмінатний (глиноземистий) модуль*.

Силікатний модуль:

$$(n) = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Значення модулю (n) в промислових клінкерах змінюється в межах 1,7–3,6.

Глиноземистий модуль:

$$(p) = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Значення модулю в (p) промислових клінкерах змінюється в межах 0,9–3,0.

По значеннях модулів не можна судити про склад сполук, що утворюються в клінкері і визначають його якість. Для повнішої характеристики клінкеру були введені поняття *ступеня насичення (СН)*, а потім і *коефіцієнта насичення (КН)*.

Ступінь насичення характеризує співвідношення найважливіших оксидів в клінкері з урахуванням утворення різних мінералів.

1. Для утворення 1 молекули C_3S 1 молекула SiO_2 повинна зв'язати 3 молекули CaO або в молекулярних масах 60 г SiO_2 зв'язує $3 \cdot 56 = 168$ г CaO . Тоді для зв'язування 1 мас. % SiO_2 необхідно 2,8 мас. % CaO .

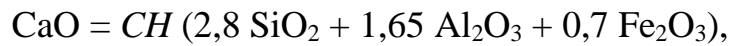
2. Для утворення 1 молекули C_3A 1 молекула Al_2O_3 повинна зв'язати 3 молекули CaO або в молекулярних масах 102 г Al_2O_3 зв'язує 168 г CaO . Тоді для зв'язування 1 мас. % Al_2O_3 потрібно 1,65 мас. % CaO .

3. Для утворення 1 молекули C_2F 1 молекула Fe_2O_3 повинна зв'язати 2 молекули CaO або в молекулярних масах 160 г Fe_2O_3 зв'язують 112 г CaO . Тоді для зв'язування 1 мас. % Fe_2O_3 необхідно 0,7 % CaO .

Загальна кількість CaO , необхідна для утворення цих сполук, складе:

$$\text{CaO} = 2,8 \text{SiO}_2 + 1,65 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{Fe}_2\text{O}_3.$$

У реальних процесах утворення «ідеального» клінкеру неможливе, тому у формулу вводять коефіцієнт, що враховує неповноту насичення кислотних оксидів оксидом кальцію і можливість утворення низькоосновних сполук:



звідки:

$$CH = \frac{\text{CaO}}{2,8 \text{ SiO}_2 + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3}.$$

Для «ідеального» клінкеру $CH = 1$, а для реального $CH < 1$.

Проте, при використанні поняття ступеня насичення не враховується, що при випалі в реальних умовах кислотні оксиди поведуться по-різному: глинозем і оксид заліза утворюють первинні фази і тому насичуються вапном повністю, а кремнезем насичується не повністю і утворює не тільки C_3S , але і C_2S .

Відповідно до цього Кінд В.А. запропонував відносити коефіцієнт, що відображає неповноту насичення вапном, – **коефіцієнт насичення KH** , тільки до SiO_2 . У формулу також введений SO_3 , що зв'язує оксид кальцію (CaSO_4) по аналогії з приведеними розрахунками для інших оксидів 0,7 мас. % CaO необхідно для зв'язування 1 мас. % SO_3 .

Тоді:



звідки:

$$KH = \frac{\text{CaO} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,7\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,7\text{SO}_3}{2,8\text{SiO}_2}$$

У зв'язку з тим, що в клінкері портландцементу часто зустрічається чотирьохкальцієвий алюмоферит ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), а не дікальцієвий ферит, то розрахунок коефіцієнту насичення проводять згідно з формули:

$$KH = \frac{\text{CaO} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,7\text{SO}_3}{2,8\text{SiO}_2}$$

Для характеристики будь-якого клінкеру необхідно знати KH , n і p .

6.3. Сировина для виробництва портландцементу

Сировинні матеріали для виробництва портландцементу можна розділити на три групи: 1) сировина, в якій переважає CaO – вапняний компонент; 2) сировина, в якій переважають алюмосилікати, – глинистий компонент; 3) коригуючі добавки, з якими вводиться той або інший оксид, якого бракує.

Як вапняний компонент можуть використовуватися практично всі породи з високим вмістом карбонату кальцію: чистий вапняк, крейда, черепашник, вапняний туф, мергелі (суміш вапняків з глинами). Як глинистий компонент зазвичай використовують глини, рідше інші матеріали – суглинки, леси, глинисті сланці. Модулі сировинної суміші і клінкеру залежать від співвідношення SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 в глинистому компоненті. Оскільки модульні характеристики рідко відповідають необхідним, доводиться вводити коригуючі добавки: піритні недогарки, низькосортну залізну руду, колошниковий пил, що знижують значення глиноземистого модулю. Рідше вводять глиноземвмісні добавки для зниження силікатного і підвищення глиноземистого модулю

(високоглиноземисті глини, низькосортні боксити) і ще рідше – кремнеземні добавки (трепел, діатоміт) для підвищення силікатного модулю. Все ширше використовуються різні відходи виробництв як коригуючі добавки (золи, шлаки, нефеліновий шлам). Загальна вимога до всіх компонентів сировинної суміші – порівняльна постійність складу, а також мінімальний вміст домішок, що негативно впливають на процеси отримання клінкеру і властивості портландцементу. В теперішній час сухим способом економно переробляти сировину з вологістю до 15–18 мас. %.

6.4. Приготування шихти

Приготування сировинної суміші заданого хімічного складу з певними фізичними властивостями є одним з основних процесів цементної технології. Цей процес включає процеси грубого і тонкого подрібнення сировини, дозування компонентів, змішування, коригування хімічного складу сировинної суміші, гомогенізацію відкорегованої суміші і подачу її на випал.

Залежно від методу корегування складу сировинної суміші схема приготування її може бути переривистою (порційне коригування), напівпоточною і потоковою (коригування в потоці).

6.4.1. Приготування сировинної суміші для виробництва портландцементу мокрим способом.

Приготування сировинного шламу мокрим способом залежно від фізичних властивостей вихідної сировини здійснюється за різними технологічними схемами (рис. 6.4–6.6).

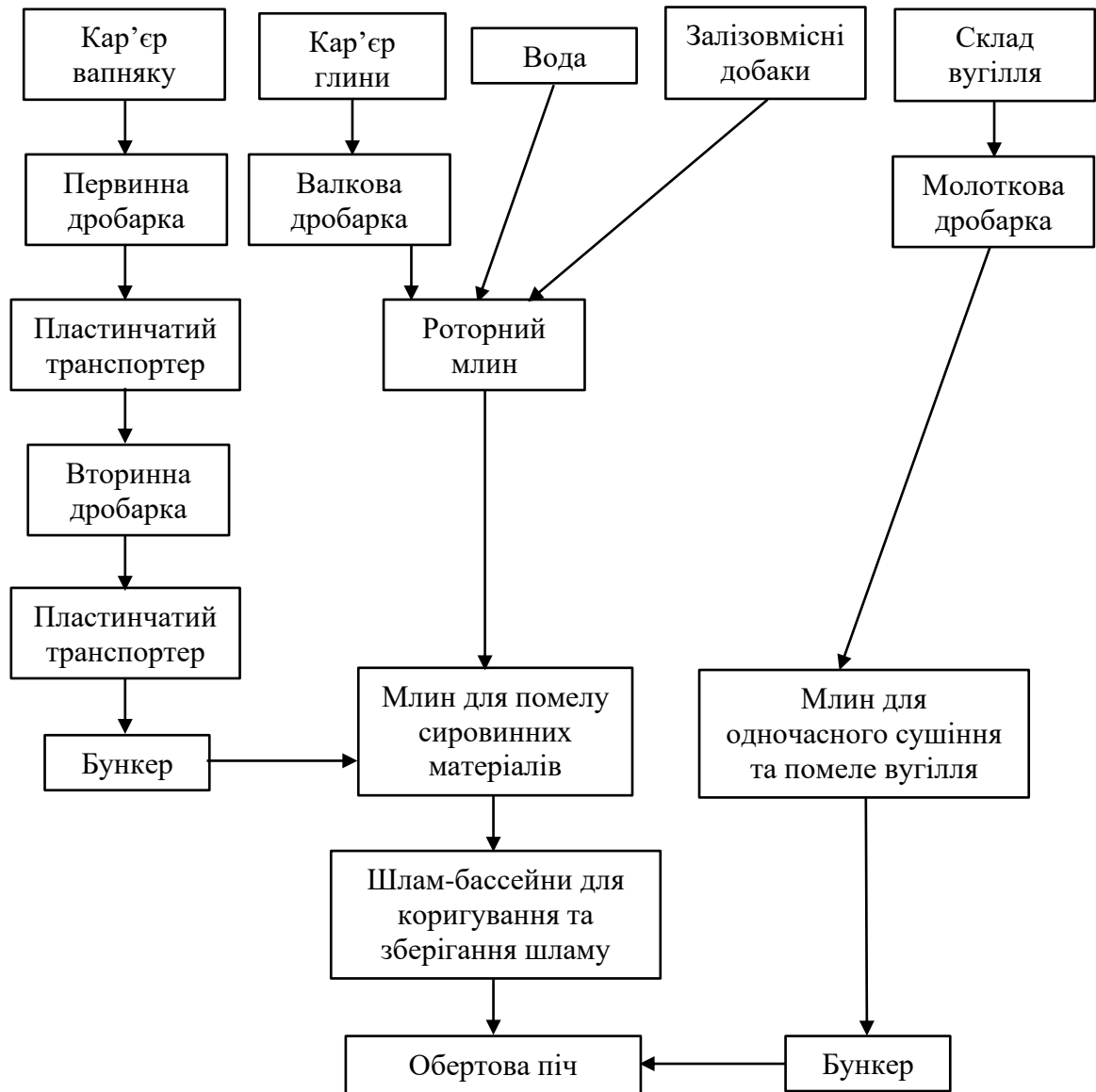


Рисунок 6.4 – Схема підготовки сировинного шламу для виробництва цементу за мокрим способом

Ця схема характерна для приготування сировинної суміші, що складається з твердого вапняку і м'якого компоненту – глини. Якщо використовують тільки тверду сировину (вапняк, мергель, глинисті сланці), то зі схеми виробництва виключається роторний млин, усі компоненти подрібнюються в дробарках, потім сумісний помел в млині, куди додають і воду. Якщо використовують тільки м'які компоненти (крейда, м'який мергель, глина), то зі схеми виключають дробарку, і всі матеріали

подрібнюють в роторних млинах, збовтувачах або млинах самоподрібнення «гідрофол», а потім додрібнюють в трубних кульових млинах (рис. 6.7).

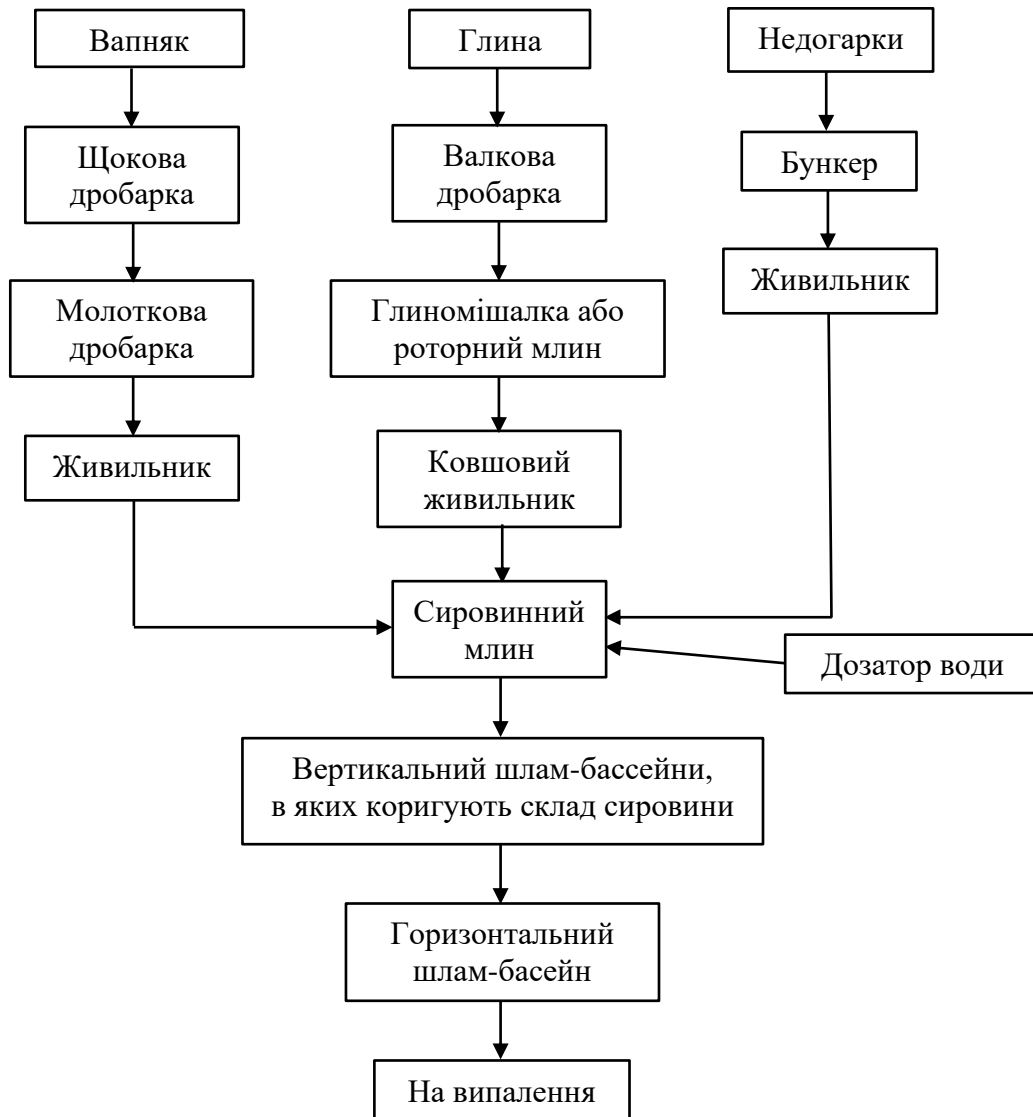


Рисунок 6.5 – Схема приготування сировинного шламу порційним коригуванням

Склад шламу повинен підтримуватися постійним, не зважаючи на коливання у складі сировинних компонентів. З цією метою склад сировинного шламу вирівнюють або коригують, змішуючи декілька проміжних за складом шламів з подальшою гомогенізацією отриманого шламу.

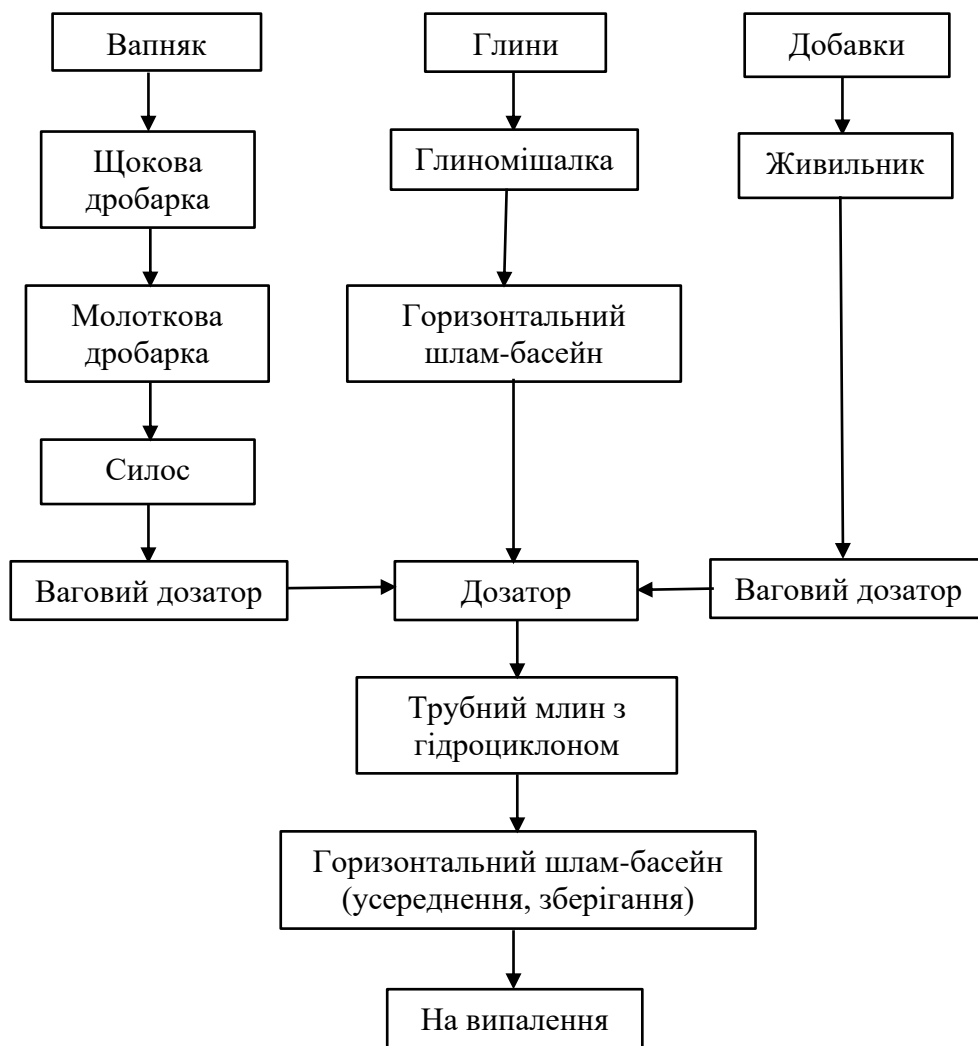


Рисунок 6.6 – Схема приготування сировинного шламу коригуванням у потоці

Шлам заданого складу може бути приготовлений порційним коригуванням або в потоці.

Порційне коригування проводиться таким чином: використовують декілька шламбасейнів: для основного і коригуючого шламів. Ретельно віддозований основний і коригуючий шлами перекачують в третій басейн, перемішують, перевіряють хімічний склад і перекачують в басейни, де зберігаються запаси шламу.

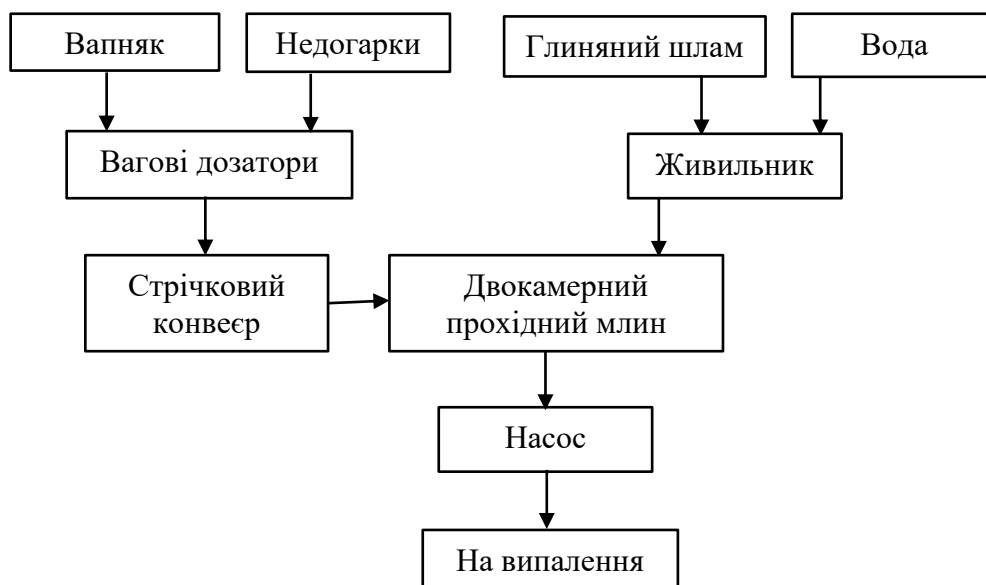


Рисунок 6.7 – Схема мокрого помелу сировинного цементного шламу

Усереднення хімічного складу суспензії проводять по різних характеристиках. Найбільш простий метод – коригування по титру (приведення складу суспензії до заданого титру). В цьому випадку необхідно мати два шлами – з «високим» і «низьким» титрами. Найчастіше коригування здійснюють за допомогою «низького» (глинистого) шламу, оскільки його витрата менша, ніж «високого».

Якщо сировина неоднорідна, то коригування ведуть за коефіцієнтом насичення і модулями. При коливаннях вмісту кремнезему коригують силікатний модуль (n), при коливаннях вмісту оксидів алюмінію і заліза – глиноземистий модуль (p). Для коригування за KH необхідно мати два шлами: вапняно-глинистий (той, який коригують) і глинистий (який коригує). Для здійснення даного способу потрібно проведення експрес-аналізу усередненого шламу за вмістом основних оксидів: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO .

Коригування за KH зводиться до хімічного аналізу шламів, визначення їх вологості і об'ємної маси і розрахунку об'єму глинистого коригуючого шламу. Якщо крім заданого KH необхідно підтримувати

задане значення одного з модулів за наявності трьох сировинних компонентів (вапняку, глини, недогарків), потрібно мати три шлами: один, що коригують, і два, які коригують: вапняковий або глинистий – для коригування *КН* і вапняно-недогарковий – для коригування одного з модулів.

Відкоригований шлам зберігають в горизонтальних шлам басейнах при постійному перемішуванні механічному або пневматичному, для збереження однорідності шламу.

Потоковий спосіб приготування шламу переважніший, оскільки дозволяє автоматизувати процес і використовувати басейни одного типу – горизонтальні. Суть способу полягає в наступному – сировинні млини оснащуються ваговими дозаторами для зважування компонентів шихти, що забезпечує можливість отримання шламу заданого складу безпосередньо з млинів. Повна однорідність шламу досягається за рахунок використання систематичного випереджаючого контролю сировини перед помелом шламу, що поступає з млинів в басейни. Унаслідок великої місткості басейнів можливі коливання складу шламів згладжуються. Можливе приготування шламу в потоці при використанні двох проміжних шламів – з пониженим і підвищеним вмістом CaCO_3 . Проміжні шлами в заданому співвідношенні подаються з басейнів-усереднювачей в сировинні млини. Для регулювання складу суміші і управління дозаторами останнім часом широко використовується сучасна техніка.

6.4.2. Приготування сировинної суміші для виробництва портландцементу за сухим способом.

Підготовка сировинної суміші до випалу полягає в подрібненні компонентів і їх ретельному змішуванні (рис. 6.8). Сировина піддається подрібненню і помелу. Обладнання для подрібнення залежить від властивостей матеріалу: тверді, крихкі, та ті, що не мажуться, матеріали

можна подрібнювати в щоккових, валкових, молоткових, конусних дробарках; в'язкі і пластичні породи – у валкових дробарках і роторних млинах.

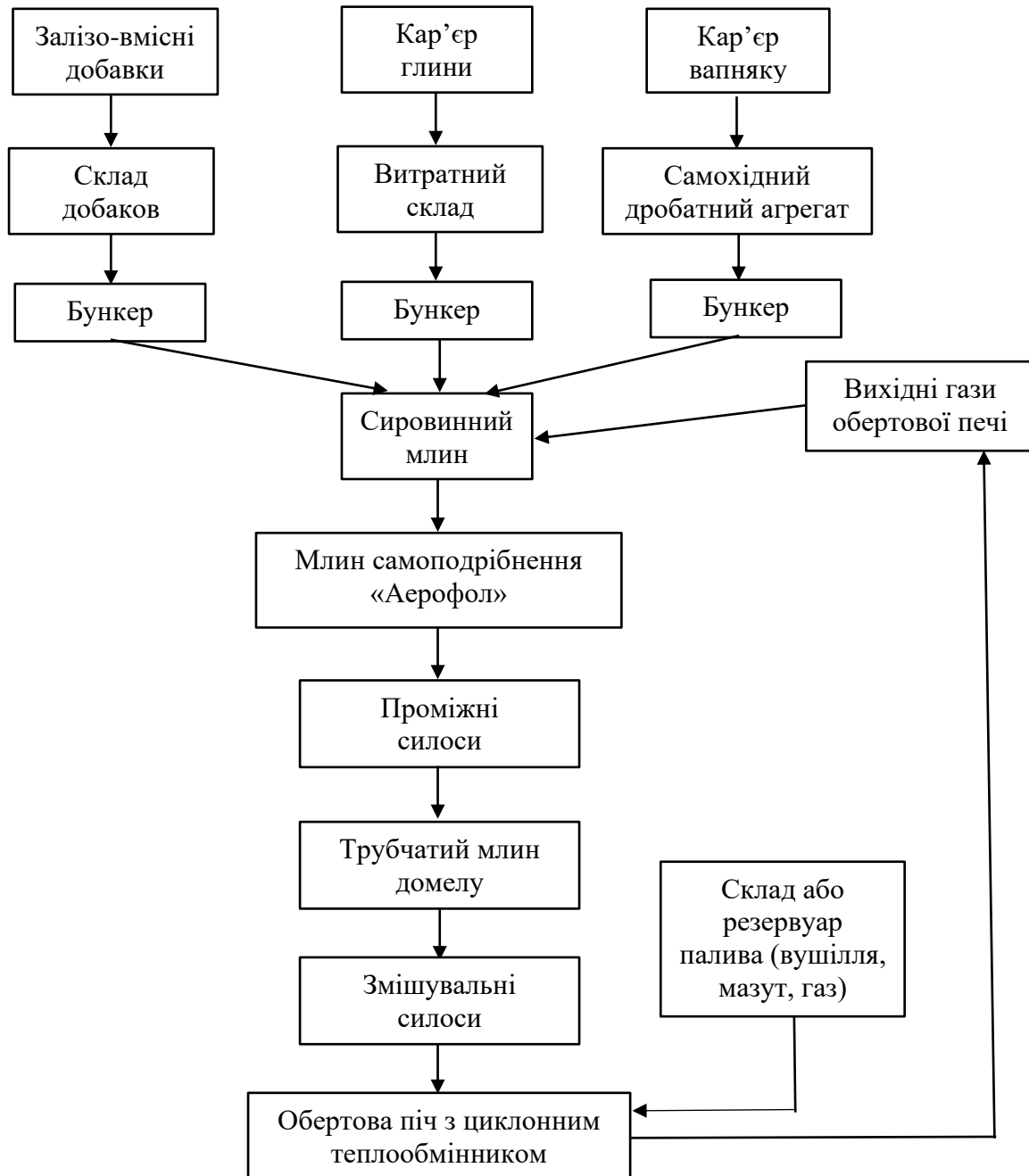


Рисунок 6.8 – Схема підготовки сировинної муки для виробництва цементу сухим способом

Якщо вологість сировини не перевищує 8 %, то вона сушці не піддається, якщо перевищує, то її треба підсушувати в дробарках, шахтних млинах або сушильних барабанах. Остаточна сушка поєднується з помелом в кульових млинах з відцентрованими або прохідними сепараторами. Для підсушки використовують газу обертових печей, що відходять, з температурою 300–325 °С.

При сухому помелі сировини середньої твердості доцільно використовувати млини самоподрібнення «Аерофол», де одночасно відбувається подрібнення до розміру частинок 2,5 мм і висушування сировинних матеріалів з вологістю до 18 %. Домел проводиться в коротких трубних млинах.

Розмолота сировинна мука подається в силоси гомогенізації, над якими розташовані бункери коригуючих добавок, подрібнених до потрібних розмірів частинок. Сировинна мука заданого хімічного складу може готуватися порційним коригуванням або коригуванням в потоці. При порційному коригуванні використовують два види силосів – ті, що коригують, і запасні. Процес усереднення здійснюється таким чином: силоси для коригування по черзі заповнюються сировинною сумішшю, що поступає з млинів, суміш усереднюється, визначається її склад (титр). У разі відхилення складу суміші від заданого з ємностей, розташованих над силосами, додається певна кількість вапнякової муки або іншого необхідного компоненту, суміш знову усереднюється і спрямовується на зберігання в запасний силос, звідки і надходить в піч.

При коригуванні сировинних сумішей в потоці відбувається усереднення матеріалів перед помелом і забезпечується точне вагове дозування компонентів суміші, що поступають до млину. Усереднення сировинної суміші відбувається в змішувачих силосах великої ємності. Силоси встановлюються в два яруси: готова сировинна суміш з верхнього силосу самопливом поступає для зберігання в нижні силоси.

6.5. Випал клінкеру

Випал сировинної муки або шламу супроводжується складними фізичними і фізико-хімічними процесами, характер яких визначається температурними умовами випалу (рис. 6.9).

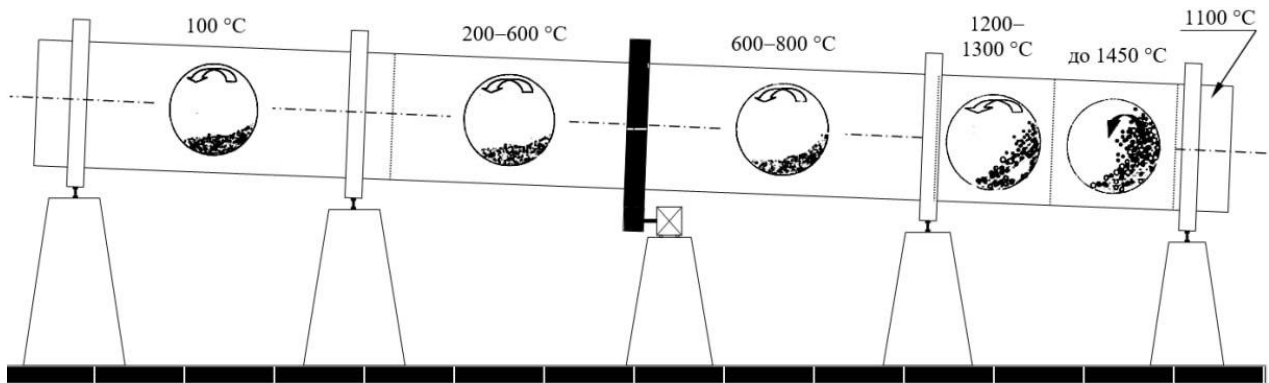


Рисунок 6.9 – Зони обертової печі

При мокрому способі виробництва сировинний шлам, потрапляючи в піч, піддається дії димових газів з температурою 300–600 °C, що нагрівають матеріал до температури ~ 100 °C. При цьому відбувається інтенсивне випаровування вологи, шлам гусне, потім утворюються грудки, коржі, що розпадаються на дрібніші частинки.

Ділянка обертової печі, де відбуваються процеси випаровування вологи і підсушування матеріалу, називається зоною сушки. Довжина цієї зони складає ~ 30 % загальної довжини печі. При сухому способі виробництва зона сушки майже відсутня. Після зони сушки матеріал потрапляє в зону підігріву, яка складає ~ 30 % загальної довжини і дорівнює зоні сушки. У цій зоні матеріал нагрівається до 500–600 °C, вигорять органічні домішки, відбувається часткова дегідратація мінералів глинистого компоненту.

Після зони підігріву йде зона кальцинування, що займає 20–23 %

загальної довжини печі, максимальна температура в зоні 1200 °С. Тут завершуються реакції декарбонізації, починається твердофазна взаємодія між основними компонентами: оксидом кальцію і продуктами розкладання глинистого компоненту. За зоною кальцинування слідує зона екзотермічних реакцій, що займає 5–7 % довжини печі. У цій зоні відбуваються твердофазні реакції і завершується процес твердофазного спікання. При 1300 °С матеріал, що випалюється, складається з C_2S , C_3S , C_4AF і CaO . Іноді разом з цими мінералами присутні $C_{12}A_7$, C_2F , MgO . Після екзотермічної зони матеріал надходить в зону спікання, в якій відбуваються процеси рідкофазного спікання і практично завершується процес утворення клінкеру.

Після зони спікання клінкер поступає в зону охолодження. На цій стадії відбувається фіксація в клінкері гідравлічно активних модифікацій клінкерних мінералів. З розплаву викристалізуються C_3S і C_2S , а алюмінати і алюмоферити, як більш легкоплавкі, кристалізуються при нижчій температурі. Режим охолодження впливає на структуру клінкеру, характер кристалізації і форму кристалів мінералів клінкеру, а також на вміст склофази. При одному і такому самому хімічному складі клінкер може мати різний фазовий склад.

Клінкер, що виходить з печі, необхідно різко охолоджувати, для того, щоб: 1) запобігти переходу β - C_2S у γ - C_2S – неактивну модифікацію; 2) зробити неможливим розкладання C_3S ; 3) зафіксувати MgO в склоподібній фазі; 4) збільшити в клінкері кількість склофази, яка сприяє підвищенню активності цементу і його сульфатостійкості. Охолодження клінкеру проводиться в барабанних, рекуператорних або колосникових холодильниках.

Вибір агрегату для випалу залежить від способу виробництва: при мокрому способі клінкер випалюють в обертових печах, при сухому – в обертових і шахтних.

6.6. Помел клінкеру

Випалений клінкер надходить в клінкерні силоси або на склад, де він витримується до помелу (операція магазинування), з метою гасіння атмосферною вологою оксиду кальцію, що не прореагував. Також при магазинуванні клінкер охолоджується, стає більш рихлим, що полегшує його помел.

Помел клінкеру є важливим технологічним процесом, одним з найбільш енергоємних в цементному виробництві. Багато властивостей цементу – активність, інтенсивність, зростання міцності, морозостійкість залежать не тільки від хімічного і фазового складу клінкеру, але й від тонкості його помелу.

На вітчизняних заводах прийняті наступні схеми помелу:

- 1) одностадійна у відкритому циклі;
- 2) двостадійна у відкритому циклі;
- 3) одностадійна в замкнутому циклі з сепараторами;
- 4) двостадійна в замкнутому циклі.

Схема помелу представлена на рис. 6.10.

Швидкість подрібнення портландцементного клінкеру залежить від його фазового складу: при високому вмісті C_3S клінкер розмелюється швидше, ніж клінкер із значним вмістом C_2S . Щоб уникнути налипання матеріалу на стінки млина і помельні тіла, під час помелу вводять добавки ПАР. Після помелу готовий портландцемент аерожолобом (похилий короб, розділений по довжині м'якою перегородкою на дві камери: верхня камера – портландцемент, нижня – під тиском 4,9 кПа – повітря) прямує в силоси, в яких здійснюється зберігання і періодичне відвантаження портландцементу. В процесі зберігання відбувається гасіння вільного оксиду кальцію в клінкері, що сприяє підвищенню якості портландцементу.

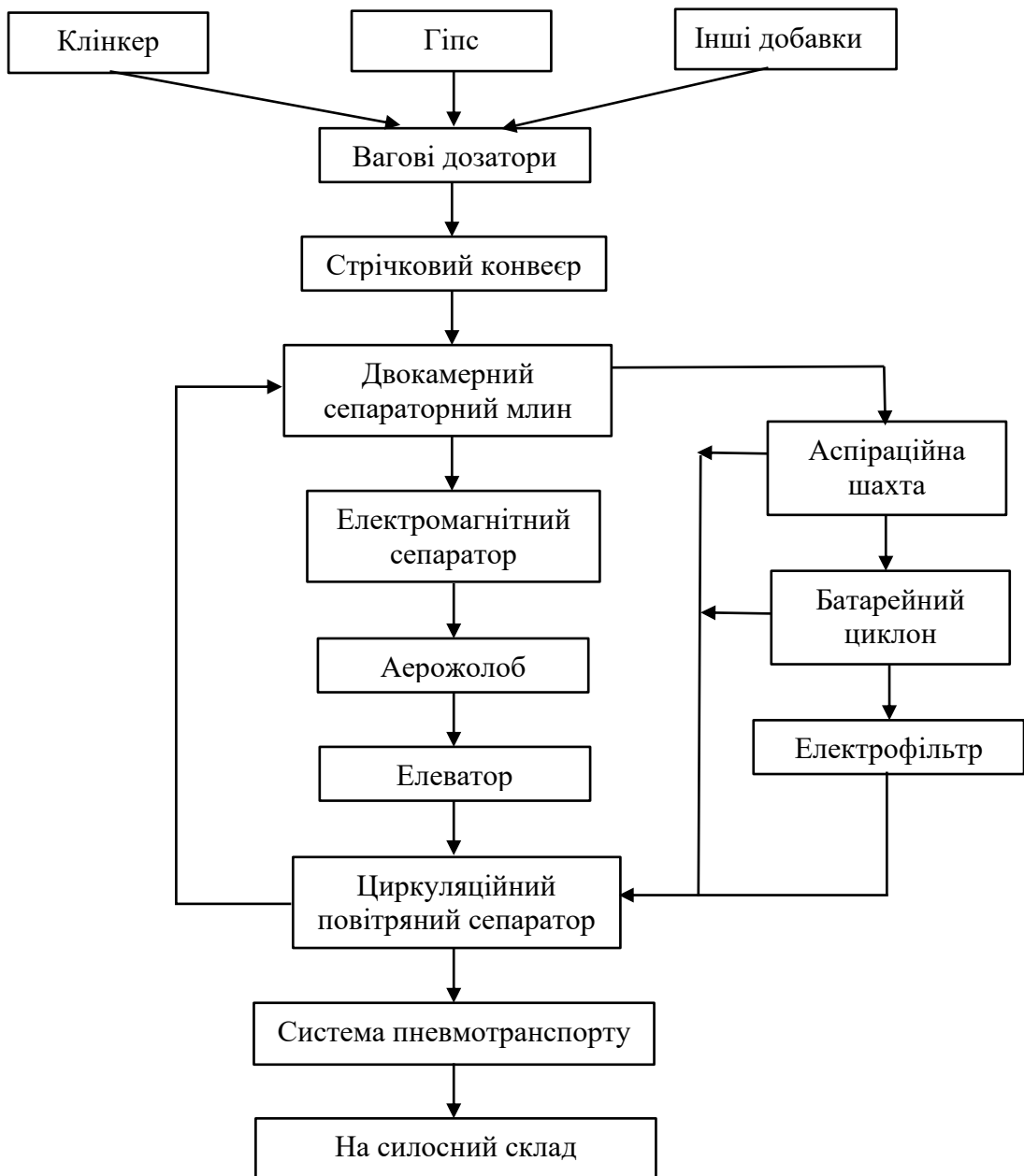


Рисунок 6.10 – Схема помелу клінкеру в замкненому циклі з сепаратором

6.7. Твердження портландцементу

Твердження портландцементу, як і інших в'язучих, є складним комплексом хімічних, фізико-хімічних і фізичних процесів, тісно переплетених один з одним. З фізичної точки зору твердження – це поступове загустіння цементного тісту з подальшим виникненням єдиного конгломерату з гідратованих і негідратованих частинок. З хімічної точки

зору – це перехід безводних клінкерних фаз у водні сполуки в результаті реакцій гідролізу, коли приєднання води відбувається з розкладанням основної речовини і гідратації, коли приєднання води йде без розкладання основної речовини. При взаємодії клінкерних фаз з водою, а також в результаті реакцій між новоутвореннями в тверднучому цементному камені виникають гідратовані сполуки: гідросилікати, гідроалюмінати, гідросульфоалюмінати кальцію, гідроксид кальцію та інші. Склад новоутворень визначається в основному температурними умовами тверднення, співвідношенням твердої і рідкої фаз і, певною мірою, складом і властивостями заповнювача. Всі процеси взаємодії клінкерних фаз з водою відбуваються одночасно, впливаючи один на одиний.

6.7.1. Процеси, що відбуваються при гідратації

C_3S взаємодіє з водою згідно рівняння:



За нормальних умов і наявності насиченого або пересиченого розчину $Ca(OH)_2$ утворюється гідросилікат кальцію складу: $(1,7:2)CaO \cdot SiO_2 \cdot (2:4)H_2O$, при недостатній концентрації $Ca(OH)_2$ – $(0,8:1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot (0,5:2,5)H_2O$, при дуже великому розбавленні – $Ca(OH)_2$ і гель SiO_2 .

В умовах, близьких до реальних, через місяць C_3S гідратується ~ на 70–80 %, повна гідратація завершується через рік.

Гідратація C_2S протікає аналогічно C_3S , проте, практично не виділяється $Ca(OH)_2$. В процесі гідратації C_2S утворюється гідросилікат C_2SH_2 , який потім переходить $CSH(B)$. Процес гідратації відбувається дуже повільно.

C_3A з водою реагує дуже швидко з виділенням значної кількості

теплоти. На ранніх стадіях утворюються метастабільні гідроалюмінати C_2AH_8 і C_3AH_{19} , які з часом переходять в стабільну сполуку C_3AH_6 . За підвищених температур цей процес значно прискорюється.

На гідратацію алюмінатної частини клінкеру істотно впливає гіпс, який утворює з C_3A високосульфатну форму гідросульфоалюмінату кальцію $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ (*еттрингіт*), гідросульфофериту кальцію $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. При зниженому вмісті гіпсу утворюються відповідні низькосульфатні форми: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 12H_2O$, $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

C₄AF під дією води гідролізується:



Луговмісні фази портландцементу $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$ і $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ при гідратації розкладаються на луки і відповідні фази C_2S і C_3A .

Клінкерне скло при гідратації дає низку твердих розчинів гідроалюмінатів і гідроферитів, а також гідрогранатів, склад яких може бути виражений формулою: $3CaO \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-x) H_2O$.

Особливості процесів тужавіння і тверднення портландцементу в значній мірі визначаються фазовим складом клінкеру і кількістю введеного при помелі гіпсу.

Аліт (C_3S) – основний носій міцності. Тужавіє протягом декількох годин і швидко набирає міцність, має високу гідравлічну активність.

Беліт (C_2S) – не має певних термінів тужавіння і твердне дуже повільно.

Трьохкальцієвий алюмінат (C_3A) – при замішуванні його водою тужавіє майже миттєво, виділяючи велику кількість теплоти. Гідроалюмінати кальцію розчиняються у воді з утворенням іонів, що підвищують швидкість коагуляції гелів. Клінкери високоалюмінатів

тужавіють дуже швидко. Для уповільнення швидкості тужавіння до портландцементу додають гіпс, який розчиняється у воді та зв'язує алюмінат у важкорозчинний гідросульфоалюмінат, виводить з розчину тривалентні іони, уповільнює коагуляцію і тужавіння.

Чотирьохкальцієвий алюмоферит має порівняно короткі терміни тужавіння, але твердне значно повільніше, що сприяє підвищенню міцності цементу.

6.7.2. Механізм тверднення портландцементу

У теперішній час немає єдиної загально визнаної наукової теорії, яка вичерпно пояснює механізм тверднення в'язучих при замішуванні водою.

Згідно з теорією Ле Шательє (кристалізаційна) в'язуче, змішане з водою, спочатку розчиняється, а потім утворює гідратну сполуку, що має меншу розчинність, чим початкова речовина, тому виникає перенасичений розчин, з якого і кристалізуються нові сполуки. Кристали новоутворень переплітаються, зростаються один з одним, що і забезпечує міцність затверділого цементного каменя.

Теорія Міхаеліса (колоїдна) припускає, що основою тверднення є не кристали новоутворень, а гелевидна маса, що виникає при утворенні гідросилікатів кальцію, унаслідок приєднання води до початкової твердої речовини без розчинення. Глибші шари цементних зерен відсмоктують воду з гелевидних плівок гідратів, маса ущільнюється, система твердне.

За теорією Байкова О.О. тверднення поділяється на декілька періодів. При замішуванні цементу водою в розчин переходять легкорозчинні початкові компоненти і новоутворення, наприклад, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Після насичення розчину новоутворення виділяються у вигляді колоїдів. Гідросилікати, гідроалюмінати і гідроферити кальцію утворюються у вигляді гелів, що мають певну в'язкість, що і надає цементному тісту або розчину пластичність. При подальшому твердненні колоїдні маси

поступово ущільнюються, що супроводжується втратою пластичності і настанням тужавіння. Частина гелів легко кристалізується (гідроксид кальцію і гідроалюмінат кальцію). Кристали, що утворюються, пронизують аморфну масу гелів гідросилікатів, що зміцнює структуру. Реакції гідратації йдуть спочатку на поверхні зерен цементу, при цьому утворюється гелевидна плівка, що ускладнює доступ води вглиб зерна. Надалі внутрішня частина зерен поступово гідратується, що призведе до зменшення вмісту води в гелі і його ущільнення.

6.8. Будівельно-технічні властивості портландцементу

Щільність і об'єм. Щільність портландцементу зазвичай коливається в межах 3000–3200 кг/м³. Вона залежить від фазового складу клінкеру і виду гідралічної добавки. Зазвичай, щільність мало впливає на будівельно-технічні та експлуатаційні властивості, лише для спеціальних видів грає важливу роль – тампонажного і захисного від радіоактивного випромінювання. У цьому випадку зростає в цементі вміст C₄AF, також виготовляють спеціальні клінкери з добавкою BaO (з утворенням в клінкері B₂S), при цьому щільність досягає 5400 кг/м³. Об'ємна маса портландцементу в слабконасипному стані складає 900–1100 кг/м³, а в ущільненому – 1400–1700 кг/м³.

Водопотреба і нормальна густина. Нормальна густина цементного тіста складає 24–28 %. На водопотребу портландцементу впливають: тонина помелу, вид гідралічної добавки, фазовий склад клінкеру та інш. Зі збільшенням тонини помелу, а також введенням гідралічних добавок осадового походження водопотреба збільшується. Підвищена водопотреба призводить до збільшення пористості, що негативно позначається на міцності, морозостійкості і водонепроникності. Тому для її зниження застосовують різні ПАР – лігносульфонати, ССБ, СДБ та інш. (0,1–0,3 % маси цементу). Найбільшу водопотребу має C₃A, найменшу – C₂S.

Терміни тужавіння. Початок тужавіння повинен наступати не раніше ніж через 45 хвилин, а кінець – не пізніше 10 годин з моменту замішування портландцементу водою.

Рівномірність зміни об'єму. Іноді у портландцементів спостерігається значна зміна об'єму після тужавіння, що призводить до розтріскування, цей факт викликаний запізньою гідратацією деяких компонентів портландцементів.

Нерівномірність зменшення об'єму може бути викликана:

- гідратацією вільного СаО (якщо його міститься в клінкері більше 1,5 – 2 мас. %);

- гідратацією оксиду магнію, що виділяється у вигляді кристалів периклазу. Цементи, що містять більше 5 мас. % MgO, пропарюють в автоклаві при тиску 2 МПа;

- утворення в тверднучому цементі високосульфатної форми гідросульфоалюмінату при надлишку введеного гіпсу.

Міцність. Оскільки портландцемент застосовується в основному в бетонах і розчинах, стандарти всіх країн передбачають випробування розчинних зразків у вигляді балочок розміром 40x40x160 мм в співвідношенні 1:3 (цемент:пісок) при водоцементному відношенні, яке дорівнює 0,4.

Встановлюються наступні марки портландцементу: 300, 400, 500, 550, 600, які відповідають границі міцності зразків на стиск через 28 діб нормального тверднення. Разом з міцністю на стиск для портландцементу характерною величиною є межа міцності на згин. Так, для марки 300 співвідношення $R_{ст} : R_{зг} = 6,6$; для марки 600–9,2. Основними чинниками, що впливають на міцність портландцементу, є: фазовий склад клінкеру, а також його структура, тонина помелу, водоцементне відношення, а також умови тверднення (температура і вологість).

Найбільшу міцність через 28 діб тверднення має C_3S , найменшу –

C_2S , проте, надалі інтенсивність зростання міцності C_2S збільшується. C_3A має невисоку абсолютну міцність, але характеризується швидким твердненням в ранні терміни.

Більшу міцність мають клінкери з рівномірно зернистою структурою. Зі збільшенням питомої поверхні цементу до 500–800 м²/кг міцність і швидкість тверднення збільшуються.

Чим менше водоцементне відношення, тим інтенсивніше зростання міцності і вища кінцева міцність цементу.

Портландцемент швидше твердне у воді або в середовищі, насиченому водяною парою.

6.9. Різновиди портландцементу

У сьогоднішній час окрім звичайного портландцементу випускаються спеціальні портландцементи з особливими властивостями, що зумовлюють їх застосування в специфічних умовах. Особливі властивості портландцементу надають або спеціально підібране співвідношення мінералів в клінкері, або специфічні добавки, які вводять в мелений портландцемент в кількості до 30 мас. %.

Швидкотверднучий портландцемент. Розрізняють ШТЦ, ОШТЦ (особливошвидкотверднучий) і ВМЦ (високоміцний). Ці види портландцементу застосовують для споруд і збірних будівельних конструкцій, які необхідно швидко вводити в експлуатацію.

Сировинні матеріали для виробництва таких портландцементів повинні бути однорідними і містити незначні кількості шкідливих домішок (до 0,5 мас. % лугів і до 4 мас. % MgO), переважно використовуються сировинні матеріали з аморфною структурою. Для полегшення реакцій фазоутворення і отримання рівномірної структури, необхідно тонкий помел сировинної суміші і ретельна її гомогенізація. При випалі доцільно використовувати мінералізатори, температура випалу повинна бути

вищою, і обов'язковою умовою є різке охолодження клінкеру. Помел клінкеру проводять тонше (до питомої поверхні не менше 350 м²/т). Клінкер ШТЦ містить не менше 60–65 мас. % С₃S і С₃A і не більш 0,5 мас. % СаО.

Границя міцності на стиск через 3 доби тверднення не менше 25 і 28 МПа для марок 400 і 500, відповідно.

Для отримання ВМЦ вміст С₃S в клінкері збільшують до 65 мас. % і більше, а С₃A зменшують до 6–8 мас. %, міцність при цьому досягається до 80 МПа.

Портландцементи з пластифікуючими і гідрофобними добавками. Отримують **портландцемент з пластифікуючими добавками** введенням під час помелу в'яжучого таких добавок в кількості до 0,3 мас. % (часто застосовують СДБ). Пластифікований портландцемент дозволяє отримувати бетони при зменшенні витрати в'яжучого на 5–10 мас. %, знизити водоцементне співвідношення, що призведе до збільшення щільності, а, отже, до підвищення водонепроникності і морозостійкості.

Недоліком таких цементів є сповільнене зростання міцності в ранні терміни тверднення, яке можна усунути введенням прискорювачів тверднення (хлориди, нітрати та інші солі).

Застосовують портландцемент з пластифікуючими добавками в дорожньому будівництві, при зведенні бетонних і залізобетонних конструкцій з жорсткими режимами заморожування і відтавання, зволоження і висихання.

Гідрофобний портландцемент отримують введенням при помелі в'яжучого гідрофобних добавок: асидолу, милонафта, кремнійорганічних гідрофобізаторів. Гідрофобні добавки адсорбуються на поверхні зерен портландцементу у вигляді мономолекулярного шару, створюючи при цьому водовідштовхуючу плівку, яка додає цементу специфічні властивості. Такі цементи мають низьку гігроскопічність.

Бетони на основі гідрофобного портландцементу мають підвищену морозостійкість і водонепроникність. Застосовують такі цементи для гідротехнічного, дорожнього, аеродромного будівництва і т.п.

Сульфатостійкі портландцементи. До них відносяться сульфатостійкий портландцемент, сульфатостійкий портландцемент з мінеральними добавками, сульфатостійкий шлакопортландцемент. Марки цих цементів: 300, 400, 500. У вищезгаданих цементах нормується вміст окремих клінкерних мінералів: C_3A – 5–8 мас. %, $C_3A + C_4AF$ – 22 мас. %, C_3S – не нормується. Підвищений вміст алюмінатів кальцію призводить до сульфоалюмінатної корозії. Як мінеральні добавки можна вводити доменний або електротермофосфорний шлак, або добавки осадового чи вулканічного походження.

До технологічних прийомів, що підвищують сульфатостійкість, відносяться наступні: швидке охолодження клінкеру, відносно невисока питома поверхня (не більше $300 \text{ м}^2/\text{кг}$), введення гідрофобних добавок (особливо кремнійорганічних), тривале попереднє тверднення у вологих умовах, пропарювання або автоклавування.

Застосовуються ці цементи для бетонних і залізобетонних конструкцій, гідротехнічних споруд, що піддаються дії сульфатних вод.

Тампонажний портландцемент. Призначений для цементування нафтових і газових свердловин та ізоляції свердловин від ґрунтових вод. При тампонуванні в простір між обсадною трубою і стінками свердловини нагнітається водоцементна суспензія, що містить 40–60 мас. % води. У неглибоких («холодних») свердловинах температура досягає $40 \text{ }^\circ\text{C}$, в глибоких («гарячих») – $90 \text{ }^\circ\text{C}$, в надглибоких – $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Залежно від умов застосування портландцемент відрізняється за мінералогічним складом і властивостями. Портландцемент для «холодних» свердловин містить 50–60 мас. % C_3S , для «гарячих» свердловин застосовується портландцемент з меншим вмістом C_3S , а вміст у ньому C_3A повинен бути

не більше 6 мас. %.

Пуццолановий портландцемент. Пуццолановим портландцементом називається в'язуче, яке одержується при сумісному помелі портландцементного клінкеру, активної мінеральної добавки і необхідної кількості гіпсу. Застосовуються добавки осадового походження, такі як: діатоміт, трепел, опока, які вводяться в кількості 20–30 мас. %, а добавки вулканічного походження: такі як туф, трас, попіл, пемза, а також глинисти, золи – 25–40 мас. %.

Найраціональніше використовувати високоактивні добавки, необхідні для повнішого скріплення вапна. Клінкер для пуццоланового портландцементу повинен містити не більше 8 мас. % C_3A .

Процес виробництва пуццоланового портландцементу мало чим відрізняється від процесу отримання звичайного портландцементу, оскільки гідравлічна добавка вводиться до млина, де подрібнюється клінкер, лише на останній стадії. Попередня обробка добавки включає наступні технологічні операції: дроблення, сушка і дозування. Сушка проводиться в сушильних барабанах.

Тверднення пуццоланового портландцементу відбувається в результаті сукупності процесів гідратації мінералів портландцементного клінкеру і взаємодії новоутворень з активними компонентами добавок. У початковий період тверднення, в основному, гідратуються клінкерні мінерали. Оскільки активна добавка зв'язує вапно, знижуючи його концентрацію, то продуктами гідратації є низькоосновні гідроалюмінати кальцію – C_2AH_8 і низькоосновні гідросилікати кальцію – $CSH (B)$.

Властивості пуццоланового портландцементу залежать від виду добавок, що використовуються.

Щільність пуццоланового портландцементу складає 2700–2900 кг/м³, а об'ємна маса – 1200–1500 кг/м³.

Водопотреба пуццоланового портландцементу від 24–35 %, а марки

– 300 і 400. Інтенсивно такі цементи тверднуть у воді, на повітрі темп зростання міцності різко сповільнюється.

Недоліками пуццоланового портландцементу є низька морозостійкість, низька стійкість до жорстких режимів експлуатації: змінне зволоження і висихання.

Застосовують пуццолановий портландцемент для зведення підводних і підземних споруд, оскільки вони відрізняються підвищеною стійкістю проти дії м'яких вод і водонепроникністю, також можна використовувати їх в збірних конструкціях, які піддаються пропарюванню і автоклавуванню.

Шлакові цементи. Шлаки – це відходи, що утворюються в умовах високих температур в результаті взаємодії початкових твердих матеріалів (паливо, руда, плавні) і газового середовища. Металургійні шлаки поділяються на шлаки чорної і кольорової металургії. До перших відносяться: доменні, сталеплавильні, шлаки феросплавів, до других – мідеплавильні, нікелеві, поліметалічні.

У цементній промисловості застосовуються доменні гранульовані і електротермофосфорні шлаки, основними компонентами яких є CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, що входять до складу C₂S, гелениту C₂AS, анортиту CAS₂, альфаміту CS та інш.

Властивості доменного гранульованого шлаку характеризуються **коефіцієнтом якості** – *K*, величина якого залежить від вмісту в ньому оксиду магнію. При вмісті MgO до 10 мас. % коефіцієнт якості розраховується згідно формули:

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

а при вмісті MgO більше 10 мас. % :

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

Залежно від коефіцієнту якості, шлаки підрозділяються на 3 сорти: 1 сорт – $K=1,65$; 2 сорт – $K=1,45$; 3 сорт – $K=1,20$.

Основою шлаку є *шлакові стекла*, які за нормальних умов гідратуються дуже поволі. Гідравлічну активність має лише C_2S , який присутній в шлаках. Проте введення в шлаки лугів і сульфатів збуджує приховані гідравлічні властивості. Розрізняють *лужну*, *сульфатну* і *змішану* активізацію шлаків. Лужними активізаторами є: вапно, клінкер портландцементу, сода, розчинне скло, що містить відходи хімічного виробництва. Сульфатними активізаторами є: гіпс, ангідрит. Змішаними активізаторами є: вапно і гіпс, які вводять одночасно.

Шлакопортландцемент (ШПЦ) складається з портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку (не більше 60 мас. %) і гіпсу (до 5 мас. %).

Технологічний процес виробництва ШПЦ включає наступні операції: виготовлення портландцементного клінкеру, підготовка гранульованого шлаку, сумісний помел клінкеру, шлаку і гіпсу.

Гранульований шлак задалегідь піддається сушці в сушильних барабанах, або в установках «киплячого» шару при температурі не вище $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Гіпс в ШПЦ служить не тільки регулятором термінів тужавіння, але і активізатором тверднення шлаку: уповільнюючи тужавіння клінкеру, він водночас прискорює тужавіння шлаку.

Тверднення ШПЦ є складнішим процесом, ніж тверднення портландцементу, оскільки в реакціях гідратації беруть участь всі компоненти. Спочатку відбувається гідратація клінкеру: розчин насичується іонами Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} , що створює умови лужної і

сульфатної активізації шлакового скла. Оскільки частина $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поглинається шлаком, концентрація його знижується, це сприяє переходу високоосновних сполук, що утворилися при гідратації, в низькоосновні. Продуктами гідратації ШПЦ є: гіросилікати $\text{CSH}(\text{B})$, гідросульфоалюмінати, гідроалюмінати C_2AH_8 і гідрогеленит C_2ASH_8 .

ШПЦ випускають наступних марок: 300, 400, 500.

Властивості ШПЦ: щільність ШПЦ складає $2700\text{--}3000 \text{ кг/м}^3$, об'ємна маса в пухконасипному стані – $900\text{--}1200 \text{ кг/м}^3$, а в ущільненому – $1400\text{--}1700 \text{ кг/м}^3$. Для ШПЦ характерне повільне зростання міцності в ранні терміни тверднення, відрізняється підвищеною стійкістю в агресивних середовищах, і, зокрема, в м'яких і сульфатних водах.

Застосовують ШПЦ в бетонних і залізобетонних конструкціях для наземних, підводних і підземних споруд. Особливо ефективно його застосування в гідротехнічному будівництві (морському і річковому).

Промисловістю випускаються вапняно-шлаковий цемент, який отримують сумісним помелом вапна (10–30 мас. %) і гранульованого доменного шлаку, а також сульфатно-шлакові цемента, які включають гіпсошлакове в'язуче, що містить 80–85 мас. % шлаку, 10–15 мас. % ангідриду, 5 мас. % портландцементного клінкеру та шлакове безклінкерне в'язуче, яке складається з 85–90 мас. % шлаку, 6–8 мас. % ангідриду, 4–7 мас. % доломіту.

6.10. Сучасна технологія виробництва цементу

XX століття, яке закінчилося, залишило людству не тільки значні досягнення в області науки і техніки, а також в хімії і технології виробництва в'язучих матеріалів, але і низку значних проблем, які негативно впливають на екологічний стан нашої планети: очищення навколишнього середовища від забруднюючих речовин, а також відходів промислових виробництв.

У зв'язку з тим, що традиційним способам виробництва цементу властиві недоліки:

- мокрий спосіб характеризується великими енерговитратами на виробництво клінкеру, пов'язаними в основному з випаровуванням вологи і високими капітальними вкладеннями;

- сухий спосіб відрізняється складністю приготування сировинної суміші, управлінням процесом виробництва, обумовленим необхідністю розділяти процеси термічної обробки матеріалів в стаціонарних теплообмінниках і обертовій печі, і відповідно високими метало- і капіталоемністю, а також незначним асортиментом продукції, в даний час вчені і фахівці велику увагу приділяють розробкам нових прогресивних способів отримання портландцементу. Нові технології клінкеру (радіаційна технологія, випал в «киплячому» шарі, обробка матеріалів СВЧ), що з'явилися в останнє десятиріччя, з низки причин так і не знайшли широкого застосування.

Перспективними способами отримання клінкеру є – метод плавлення в конверторах, а також в електроплазмових і електродугових пічах. Процес отримання плавлених матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями технологічний, ККД установок досягає 50–70 %, можливість використання цементної сировини різного хімічного складу, у тому числі і техногенних матеріалів, а також забезпечується випуск виробів широкого асортименту. Плазма при термообробці матеріалів – це максимальна для нинішнього стану техніки концентрація енергії й інтенсифікація технологічних процесів.

Переваги вказаної технології полягають в тому, що:

- гомогенізація сировинних компонентів в розплаві обумовлює високу реакційну здатність сировинної суміші;

- при синтезі матеріалів, який відбувається в дуже короткий проміжок часу, досягається значний ступінь завершеності реакцій

мінералоутворення (повне засвоєння мінералоутворюючих оксидів). Це пояснюється тим, що при високому градієнті температури кристалізації розплаву мінерали утворюються одночасно без взаємної перекристалізації. Прискорене формування мінералів обумовлює також істотну зональність будови крупних кристалів, що визначає їх велику дефектність і тим самим гідравлічну активність та високу якість в'язучого;

- при подачі сировинної суміші через внутрішній канал плазмотрону відбувається термічне дроблення матеріалу та інтенсифікація процесу теплообміну, що виключає з технологічного процесу стадію тонкого подрібнення сировинної суміші;

- надається можливість комплексної переробки техногенних матеріалів, зокрема, сумісне отримання сплавів кольорових металів і клінкеру.

Важливе значення для отримання високоякісного продукту має режим охолодження розплаву. Оптимальний режим охолодження досягається при пароповітряній грануляції клінкеру. При цьому забезпечується необхідний час для кристалізації основних фаз клінкеру і створення напружено-дефектної структури клінкерних гранул, що покращує його помелоздатність.

Застосування плазми в технології виробництва цементу з відходів промислового виробництва з одночасним вилучанням металів, що містяться в них, і їх оксидів дозволяє зробити виробництво мобільним, екологічно чистим, з низькими капітальними вкладеннями, скоротити до мінімуму викиди пилу і газів, використовувати некондиційну сировину. Можливість повної безвідходної утилізації відходів металургійної промисловості у вигляді шлакових розплавів, а також утилізація шлакових відвалів, що дозволяють при цьому здійснити селективне розділення металів при одночасному отриманні в'язучих матеріалів, зумовлює високу економічну, екологічну і енергозбережну значущість запропонованої технології.

6.11. Корозія портландцементу

В умовах експлуатації на цементний камінь і бетони можуть впливати води, що містять різні розчинені солі (морські і ґрунтові, вода хімічних підприємств та інше), що викликають *корозію* (руйнування) цементного каменя.

Бутт В.М. поділяє корозійні процеси на три групи:

1) корозія, що виникає внаслідок розчинення складових цементного каменя;

2) корозія під дією вод, що містять речовини, які взаємодіють зі складовими цементного каменя з утворенням легкорозчинних сполук, що вимиваються водою, або аморфних мас, що не мають в'язучих властивостей;

3) корозія, при якій в порах і капілярах цементного каменя, за рахунок обмінних реакцій з його складовими кристалізуються певні речовини, що викликають внутрішню напругу та руйнування.

Згідно будівельних норм передбачається наступна класифікація агресивної дії природних вод по видах агресивності: вилуговуюча, загальнокислотна, вуглекисла, сульфатна, магнезіальна.

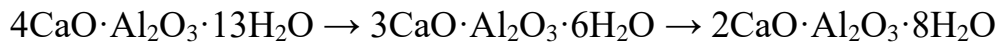
У промислових і сільськогосподарських спорудах корозія може відбуватися під впливом інших речовин: лугів, жирів, вуглеводів, фенолів та інш. Агресивність природних вод оцінюється за наступними показниками: вилуговуюча – за гідрокарбонатною жорсткістю; сульфатна – за вмістом іонів SO_4^{2-} , магнезіальна – за вмістом іонів Mg^{2+} , вуглекисла – за вмістом вільного CO_2 , загальнокислотна – за кислотністю (pH) середовища.

Вилуговуюча корозія – відбувається під дією прісних вод і зумовлена тим, що розчинні у воді складові цементного каменя, в першу чергу $\text{Ca}(\text{OH})_2$, розчиняються і вимиваються водою, що супроводжується порушенням структури цементного каменя, зниженням щільності і

міцності. Зниження концентрації вапна викликає розкладання гідросилікатів кальцію:



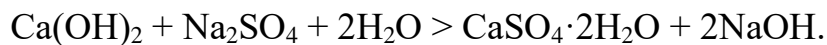
і пониження основності гідроалюмінату кальцію:



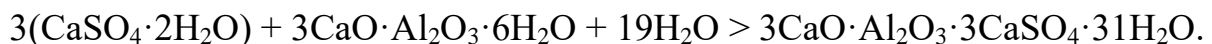
аж до руйнування.

При вилуговуванні 15–30 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ міцність цементу знижується на 40–50 %.

Сульфатна корозія – відбувається під дією іонів SO_4^{2-} і буває двох видів – *сульфоалюмінатна* та *гіпсова*. Сульфоалюмінатна корозія виникає під дією вод, що містять розчинені сульфати натрію або кальцію в кількості більше 250 мг/л в перерахунку на SO_4^{2-}



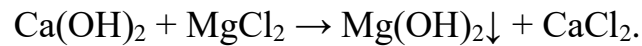
Гіпс, що утворюється, взаємодіє з гідроалюмінатами кальцію з утворенням етtringіту:



При утворенні малорозчинного етtringіту значно збільшується об'єм, що призводить до появи внутрішньої напруги, яка супроводжується розтріскуванням і руйнуванням. У зв'язку з цим, етtringіт називають **цементною бацією**.

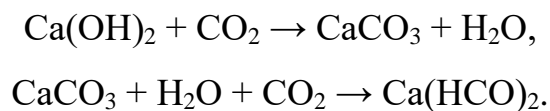
Гіпсова корозія виникає при концентрації іонів SO_4^{2-} більше 1000 мг/л і полягає в утворенні гіпсу і відкладенні його в порах і капілярах цементного каменя, що викликає появу напруги, яка призводить до руйнування.

Магнезіальна корозія відбувається під дією магнезіальних солей, що взаємодіють з гідроксидом кальцію, внаслідок чого виділяється гідроксид магнію і розчинна сіль кальцію:



Оскільки гідроксид магнію практично нерозчинний, реакція не зворотня і проходить до кінця. Зниження концентрації гідроксиду кальцію викликає розкладання гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію. Якщо у воді присутній сульфат магнію, то одночасно з магнезіальною корозією відбувається і сульфатна.

Вуглекисла корозія відбувається під дією мінералізованих вод, багатих CO_2 :

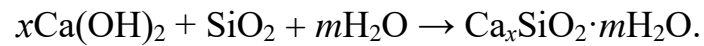


Гідрокарбонат кальцію, що утворився в результаті реакції, є легкорозчинним у воді, разом з його утворенням відбувається зниження концентрації Ca(OH)_2 , що призводить до розкладання гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію.

Загальнокислотна корозія визначається наявністю вільних кислот, що розчиняють компоненти цементного каменю. При дії соляної кислоти на гідроксид кальцію утворюється легкорозчинний хлорид кальцію; при дії сірчаної кислоти – гіпс (гіпсова корозія), а при взаємодії цього гіпсу з гідроалюмінатами кальцію – етtringіт (сульфоалюмінатна корозія).

Стійкість портландцементу можна підвищити підбором мінералогічного складу. Портландцемент з підвищеним вмістом алюмінатів кальцію відрізняється низькою корозійною стійкістю щодо сульфатної агресії. У сульфатних водах краще використовувати портландцемент з підвищеним вмістом алюмоферитної фази. Для боротьби

з вилуговуючою корозією до складу портландцементу вводять активні мінеральні добавки, що містять кремнієву кислоту, яка зв'язує гідроксид кальцію в малорозчинні гідросилікати кальцію:



У водах, багатих CO_2 , використовують цемент без добавок, який виділяє при твердненні велику кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що запобігає руйнуванню гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію.

Загальні заходи щодо боротьби з корозією включають гідроізоляцію споруд шляхом обмазки бітумом, застосування водонепроникних синтетичних матеріалів, нанесення тонкого шару цементного розчину, що попереджає процес фільтрації води. Процес корозії також сповільнюється при підвищенні щільності і водонепроникності портландцементу і бетону на його основі.

РОЗДІЛ 7.

КИСЛОТОТРИВКІ ЦЕМЕНТИ

Сучасні будівельні цементи, що містять силікати, алюмінати і алюмоферити кальцію, розчиняються в багатьох органічних і особливо в мінеральних кислотах, і тому їх не можна застосовувати в умовах кислотної агресії. У хімічній промисловості для склеювання штучних хімічно стійких матеріалів при захисті корпусів хімічної апаратури, устаткування або будівельних конструкцій, а також для приготування кислототривких бетонів і розчинів або виробів та конструкцій з них застосовуються кислототривкі цементи.

Кварцовий кремнійфтористий кислототривкий цемент – порошкоподібний матеріал, що отримується сумісним помелом або ретельним змішуванням роздільно подрібнених кварцового піску і прискорювача тверднення – кремнійфтористого натрію. Його замішують водним розчином силікату натрію (розчинного скла), після чого вже на повітрі він перетворюється на міцне каменеподібне тіло, здатне протистояти дії більшості мінеральних і органічних кислот.

В'язучим матеріалом в кислототривкому цементі є рідке скло – водний (колоїдний) розчин розчинного скла.

Розчинне або рідке скло – це натрієвий або калієвий силікат змінного складу, що виражається загальною формулою $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, де n показує відношення числа молекул кремнезему до молекул лужного оксиду і називається *модулем скла*.

Залежно від виду використаної сировини, скло поділяється на содове, содово-сульфатне і сульфатне. Розчинні стекла бувають натрієві, калієві, змішані калій-натрієві і спеціальні (цезієві, рубідієві та інш.). Найпоширене з них - натрієве скло. Як кремнеземні матеріали при виробництві розчинного скла використовують кварцові піски, кварц,

пилоподібний кристалічний кремнезем, природний і штучний аморфний кремнезем. З лужних матеріалів застосовують соду, поташ, сульфат натрію та їдкий калій.

Способи виробництва розчинного скла поділяють на сухі і мокрі.

Рідке скло отримують розплавляючи в скловарних печах шихту з кварцового піску, соди або сульфату натрію з обов'язковою добавкою антрациту при температурі 1100–1400 °С з подальшим повільним охолодженням на повітрі, розплав застигає і перетворюється в твердий моноліт – *силікат-глибу*. При швидкому охолодженні проточною водою утворюється дрібнозернистий продукт – *гранулят*. Хімічний склад скла виражається загальною формулою $R_2O \cdot nSiO_2$, де R_2O – оксиди натрію або калію. Вельми важливою характеристикою є n , кремнеземний модуль скла, що характеризує відношення грам-молекул SiO_2 до R_2O . Значення цього модулю для натрієвого скла зазвичай складає 2,5–3,0, а для калієвого – 3,5–4,0.

Важлива властивість силікат-глиби – це здатність розчинятися в гарячій воді, утворюючи розчин лужного силікату різної концентрації. Застосовуються автоклавний і безавтоклавний способи розчинення рідкого скла. Найпоширеніший спосіб розчинення силікат-глиби – автоклавний, в такому випадку розчинення здійснюється в стаціонарних або обертових барабанних автоклавах, при тиску 0,4–0,8 МПа. З мокрих способів виробництва розчинного скла застосовується лужний, який заснований на розчиненні різних видів кремнезему в розчинах їдких лугів під тиском:



Відповідно до цього способу рідке скло отримують безпосередньо, без процесу варки силікат-глиби. У табл. 7.1 представлені основні фізико-хімічні показники рідкого скла.

Таблиця 7.1 – Фізико-хімічні показники рідкого скла

Показник	Характеристика скла	
	содового	содово-сульфатного
Зовнішній вигляд	Густа рідина жовтого або сірого кольору без механічних включень, що помітні неозброєним оком	Густа рідина від жовтого до коричневого кольору без механічних включень, що помітні неозброєним оком
Вміст, мас. %		
SiO ₂	31,00–33,00	28,50–29,50
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,25	0,40
CaO	0,20	0,25
SO ₃	0,06	0,40
Na ₂ O	10,00–12,00	10,00–11,00
Модуль	2,65–3,40	2,65–3,00
Щільність, кг/м ³	1360–1500	1430–1500

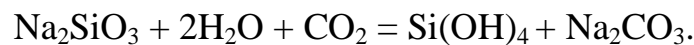
Існують різні теорії будови рідких стекел. Вчені припускають, що натрієві і калієві рідкі стекла є справжніми водними розчинами лужних силікатів. Вони поведуться одночасно і як розчини електролітів, і як розчини полімерів. Проте, відрізняються від полімерів тим, що містять не полімерні макромолекули, а мономеркатіони лужного металу і полімерні кремнійкисневі аніони з малим ступенем полімеризації. При використанні на практиці розчинів з щільністю більше 1200 кг/м³ рідкі стекла можна розглядати так само, як і низькотемпературну модель силікатних розплавів.

Як тонкомолоті заповнювачі можуть застосовуватися такі кремнеземвмісні породи, як кварцовий пісок, андезит, базальт, граніт, діабаз, кварцит та інші види, що характеризуються високою кислотостійкістю, – 95,0–99,5 %, а як крупні заповнювачі застосовують грубозернистий кварцовий пісок, щебінь з роздробленої кислототривкої кераміки та інш.

7.1. Твердження кислототривких цементів

Тверднення кислототривких цементів відбувається в результаті складних фізико-хімічних процесів, при цьому поступово виділяється гель ортокремнієвої кислоти, що кристалізується і цементує частинки наповнювача. Кислотостійкість SiO_2 вельми висока.

Гідроліз лужного силікату з виділенням гелю кремнійкислоти може відбуватися під дією вуглекислоти повітря:



Зазначена реакція перебігає з малою швидкістю, оскільки дифузія вуглекислоти вглиб скла сповільнюється через утворення на його поверхні щільної плівки.

Найефективніше діють на гель добавки кремнійфтористого натрію – прискорювача або «ініціатора» тверднення:



Проте, існує думка, що спочатку відбувається гідроліз початкових компонентів, а лише потім настає взаємодія продуктів гідролізу.

В теперішній час рідке скло широко застосовується в хімічній, машинобудівній, миловарній, жировій, паперовій галузях промисловості. У будівництві воно використовується для зміцнення ґрунтів, силікатизації доріг, виготовлення кислототривких цементів і бетонів, антикорозійних і вогнезахисних обмазок, силікатних фарб і тому подібне. Рідке скло має цінні властивості, такі як висока клеюча здатність, простота використання, низька вартість та інш., але разом з тим, воно має і серйозні недоліки, перш за все, високу проникність рідин крізь композиції на основі розчинного скла, нестійкість в розчинах лугів і відносно невисоку водостійкість. Знижують проникність і підвищують водостійкість композицій різними добавками.

Випускають три різновиди кислототривкого цементу, що

замішуються натрієвим рідким склом, які розрізняються кількістю прискорювача тверднення, що вводиться, – кремнійфтористого натрію. Тип 1 призначається для приготування кислототривких мастик, вміст кремнійфтористого натрію в ньому повинен бути не менше 4 % від ваги цементу; тип 2 використовується для виготовлення кислототривких розчинів і бетонів, вміст в ньому кремнійфтористого натрію – не менше 8 % від ваги цементу; тип 3 застосовується для виготовлення кислототривких мастик, розчинів і бетонів, вміст кремнефтористого натрію – не менше 14 % від ваги цементу.

Кварцовий кремнійфтористий кислототривкий цемент застосовується для з'єднання штучних хімічно стійких матеріалів при захисті корпусів хімічної апаратури, устаткування або будівельних конструкцій, а також для виготовлення кислототривких мастик, розчинів і бетонів. Технологія виготовлення кислототривких мастик, розчинів і бетонів наступна. Для виготовлення кислототривких мастик і бетонів спочатку отримують тонкоподрібнені порошки кислотостійких природних або штучних кремнеземвмісних матеріалів – заповнювачів, а потім готують крупні заповнювачі, в основному шляхом дроблення.

Для виготовлення кислототривких розчинів тонкоподрібнений заповнювач замішують водним розчином рідкого скла; при виробництві кислототривких бетонів до складу суміші вводять також крупний заповнювач певного фракційного складу. У обох випадках застосовують добавку – прискорювач тверднення (кремнійфтористий натрій).

Кислототривкий цемент не можна застосовувати в умовах дії низьких температур (нижче $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), лугів, фосфорної, фтористоводневої і кремнійфтористоводневої кислот, киплячої води та водяної пари.

РОЗДІЛ 8.

В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДНЕННЯ

Автоклавна обробка застосовується не тільки для інтенсифікації тверднення цементів, але і для отримання високоміцних виробів на основі вапна і різних мінеральних відходів промисловості, які проявляють вельми малу активність або зовсім не тверднуть при звичайних температурах і пропарюванні. В'яжучі матеріали, до яких відносяться безклінкерні (вапняно-кремнеземні, вапняно-нефелінові, силікатно-гідрогранатні, шлакові), а також змішані в'яжучі на основі портландцементу (піщаний портландцемент, портландцемент з алюмосилікатними мікронаповнювачами), доцільно застосовувати лише в умовах автоклавної обробки (температура не нижче 174 °С і тиск не менше 9 ат по режиму (2 + 8 + 2 год). Міцність таких в'яжучих коливається в широких межах залежно від фазового складу і властивостей окремих компонентів. Результати характеристик міцності в'яжучих автоклавного тверднення представлені в табл. 8.1.

У сьогоdnішній час з в'яжучих автоклавного тверднення найбільшого поширення набули вапняно-кремнеземні, на основі яких випускається не тільки силікатна цегла, але й силікатні бетони, які посідають третє місце серед основних конструкційних матеріалів.

Основною даної технології є фізико-хімічні процеси взаємодії між вапном і кремнеземом, що відбуваються в умовах автоклавної обробки, внаслідок чого утворюються гідросилікати кальцію різної основності, що є основною речовиною, яка цементує в силікатних виробках.

Основною сировиною при виробництві силікатної цегли та бетонів є вапно і кварцовий пісок. Відповідно до вимог пісок повинен містити не менше 90 мас. % SiO_2 і не більше 10 мас. % глинистих домішок. Проте, у зв'язку з тим, що родовищ мономінеральних пісків незначна кількість, в

більшості випадків застосовують полімінеральні піски з вмістом в них до 40–50 мас. % різних мінералів. До мінералів, що найчастіше зустрічаються в пісках, відносяться глинисті (каолінит, монтморилоніт, гідрослюда), слюда, польові шпати, кальцит, магнезит, гіпс, піроксени, олівіни, оксиди та гідроксиди заліза й алюмінію.

Таблиця 8.1 – Міцність в'язучих матеріалів автоклавного тверднення

Вид в'язучого	Оптимальний склад, мас. %	Марка в'язучого
Ваняково-кремнеземисте	Вапно 30–50 Пісок 70–50	150–400
Вапняково-шлакове на гранульованих низькокальцієвих шлаках	Вапно 15–25 Шлак 70–80 Гіпс 5	150–300
Вапняково-шлакове на шлаках кольорової металургії	Вапно 15–25 Шлак 70–80 Гіпс 5	200–300
Вапняково-зольне	Вапно 30–50 Зола низькокальцієва 50–70 Гіпс 5	100–200
Вапняково-нефелінове	Вапно 10–20 Нефеліновий шлам 75–85 Гіпс 5	200–300
Піщаний портландцемент	Портландцемент 30–70 Пісок 70–30	200–500

Для виробництва силікатної цегли використовуються піски природного гранулометричного складу, які є одночасно і компонентом в'язучого матеріалу, і заповнювачем, оскільки периферійна частина зерен на глибину до трьох мікрон вступає у взаємодію з вапном; у силікатному

бетоні компонентом в'язучого є лише тонкомолотий кремнезем, а немелений пісок природної гранулометрії утворює каркас.

8.1. Процеси, що відбуваються у вапняно-піщаних виробках при автоклавній обробці

Процес автоклавної обробки розділяється на три стадії. Перша стадія починається з моменту впускання пари в автоклав і завершується при встановленні рівності температур теплоносія і виробу. Друга стадія характеризується постійною температурою і тиском. Третя стадія починається з моменту припинення доступу пари в автоклав, з урахуванням часу охолодження виробів в автоклаві до моменту вивантаження.

На першій стадії при впусканні пари в автоклав починається його конденсація на цеглі-сирці і на стінках автоклава. Коли температура підіймається, пара починає проникати в найдрібніші пори цегли і там конденсується. Вологість виробів при цьому збільшується. Конденсат, що утворився в порах, розчиняє $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і SiO_2 . Отже на цьому етапі автоклавовання (до 100–130 °C) рідка фаза буде пересичена іонами Ca^{2+} і OH^- , кремнекислоти в ній буде дуже мало, тому в цей період гідросилікати не утворюються. Оскільки пружність пари над розчином нижче за пружність пари над чистою водою, водяна пара конденсується, прагнучи знизити концентрацію розчину, що сприяє ще більшому зволоженню виробу.

На другій стадії автоклавовання, коли тиск досягає 9 ат, проходять основні процеси хімічної взаємодії між вапном і кремнеземом, внаслідок чого утворюється моноліт. На початковій стадії на поверхні зерен кварцу утворюються плівки з високоосновних гідросилікатів кальцію $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$. Потім високоосновні гідросилікати кальцію поступово переходять в

гелевидні низькоосновні гідросилікати типу CSH(B), частина яких кристалізується. Навколо зерен кварцу навіть після восьмигодинної витримки на межі кварцевого зерна залишається шар гелевидних новоутворень. Таким чином, зерно кварцу в силікатній цеглі оточене гелевидною плівкою, далі оболонкою з кристалічного CSH(B), а потім C₂SH(A).

На третій стадії відбувається повільне або швидке охолодження виробів.

Проведені дослідження фізико-механічних властивостей гідросилікатів кальцію дозволили зробити висновок про те, що низькоосновні гідросилікати мають значно більшу міцність, ніж високоосновні: C₂SH(A) – 1–2 МПа, CSH(B) – 30 МПа, тоберморит – 15–20 МПа. Проте, морозостійкість у C₂SH(A) значно вища, ніж морозостійкість низькоосновних гідросилікатів кальцію (75–100 циклів в порівнянні з 10–15 циклами). Із зростанням тривалості пропарювання за рахунок пониження основності вже утворених гідросилікатів кальцію виникає додаткова кількість гідросилікатів. Зростання загальної кількості матеріалу, що цементує, зниження його основності, а також повніша кристалізація гідросилікатів кальцію сприяє підвищенню міцності. Надмірне зростання тривалості автоклавної обробки може призвести до зниження міцності за рахунок процесів перекристалізації і перебудови кристалічної решітки гідросилікатів. При дуже тривалій витримці ці процеси можуть повторюватися багато разів.

8.2. Інтенсифікація процесів тверднення вапняно-піщаних виробів

Інтенсифікація процесу тверднення вапняно-піщаних виробів може бути досягнута підвищенням параметрів гідротермальної обробки або

введенням добавок – інтенсифікаторів.

З підвищенням температури гідротермальної обробки прискорюється розчинення кварцу, збільшується рухливість розчинених компонентів, інтенсифікується хімічна реакція між вапном і кремнеземом, а також прискорюється утворення кристалічного зростка. Проте, ефективність збільшення параметрів автоклавування зменшується, так, якщо з підвищенням температури з 174 до 183 °С міцність виробів зростає на 100 %, то при збільшенні з 183 до 191 °С – лише на 18 %. При збільшенні тиску до 16 ат час обробки можна скоротити в 2 рази, проте, збільшення тиску понад 12-16 ат – нераціонально.

Більш значне зростання міцності спостерігається тоді, коли у виріб вводяться добавки-інтенсифікатори, які можна розділити на три групи:

- добавки-електроліти, які прискорюють утворення гідросилікатів кальцію (NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 і розчинне скло), введення їх в кількості 0,5–1,0 мас. % підвищує міцність, проте, багато з них викликає корозію автоклавів, на виробих з'являються вицвіти, особливо якщо в сировині є глинисті домішки;

- тонкодисперсні активні добавки (трепел, опока, золи ТЕЦ, кислі і основні шлаки, маршаліт та інш.), введення яких дозволяє частково замінити вапно (золи, шлаки);

- кристалічні затравки (бій силікатної цегли і так далі).

8.3. Вплив різних чинників на властивості силікатних виробів

Вплив дисперсності кремнеземного компоненту. Із збільшенням питомої поверхні піску розчинність кремнезему підвищується і утворення гелевидних гідросилікатів кальцію може починатися вже в період підняття температури в автоклаві. Велике значення має також форма зерен

кремнезему. Найкращі показники дають кутоваті зерна з шорсткою поверхнею. Для створення щільної макроструктури необхідно намагатися одержати мінімальний об'єм пустот в піску, що досягається підбором пісків оптимального гранулометричного складу (певна кількість дрібних та крупних фракцій).

Вплив виду вапна. Відомо декілька схем отримання автоклавних силікатних виробів, відмінність яких полягає в зміні фізико-хімічних умов гідратації вапна.

Відповідно до «гідратної» схеми подрібнене негашене вапно змішується з піском і гаситься або в гасильному барабані, або в заздалегідь зволоженому парю стані догашується в силосах. У цих умовах (нестача води) утворюється вапно-пушонка у вигляді тонких гексагональних пластинок.

За «киплячою» схемою здійснюється сумісний помел вапна з частиною піску з подальшим змішуванням цього в'язучого з рештою піску і води. В цьому випадку, коли є надмірна кількість води, суміш тужавіє і відбувається гідратаційне тверднення, при чому $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється в більш тонкодисперсному стані, ніж при «гідратній» схемі. Вироби, виготовлені за «киплячою» схемою, мають більшу щільність і менше водопоглинення. Тому міцність їх на 11–50 % вища, ніж міцність виробів, отриманих за «гідратною» схемою.

За «киплячою» схемою, зазвичай, виготовляється силікатний бетон, а за «гідратною» – силікатна цегла.

Негативно позначається на якості силікатних виробів «перепал» вапна, що призводить до розпушування і спучення верхнього шару виробів, до появи каверн і тріщин, і, в кінцевому результаті, до зниження міцності і морозостійкості. Недопал, зазвичай, не викликає негативних наслідків. Для усунення цього чинника вводять розчин 0,5 мас. % CaCl_2 і 0,1 мас. % СДБ, замість води замішування.

Якщо вапно доломітизоване, його неможна застосовувати для виробництва силікатної цегли, оскільки воно гаситься вже в період автоклавування, порушуючи структуру зразків і призводячи до об'ємних деформацій. Проте, негативну дію MgO можна усунути введенням у силікатну масу тонкодисперсних активних добавок (трепел, зола ТЕЦ та інш.)

Вплив виду кремнеземного компоненту. Замість кварцових можливе застосування і польвошпатних пісків. У лужному середовищі за підвищених температур і тиску відбувається частковий гідроліз лужних алюмосилікатів з переважним розчиненням глинозему. Наявність в рідкому середовищі NaOH (KOH) і Al_2O_3 знижує концентрацію $Ca(OH)_2$ і SiO_2 . Новоутворення, що виникають, вельми чітко поділяються на гелевидні та кристалічні. *Гелевидні новоутворення* – це низькоосновні гідросилікати кальцію та змішані лужноземельні гідросилікати, які оточують зерна польових шпатів. *Кристалічні фази*, представлені гідрогранатами і дікальцієвим гідросилікатом, зосереджені переважно в міжзерновому просторі. У зв'язку з відсутністю безперервної низки з гідросилікатів, яка сприяє створенню міцної структури, силікатні вироби на польвошпатних пісках мають невисоку міцність і низьку морозостійкість.

Не здійснюють шкідливого впливу на процеси структуроутворення і властивості силікатної цегли активні форми кремнезему (опал, халцедон, кристобаліт). Введення до 30 мас. % таких компонентів дозволяє скоротити час тепловологої обробки, що пов'язано з великою реакційною здатністю аморфних форм кремнезему.

Слід зазначити, що при введенні певної кількості глини (суглинок або лес – до 15 мас. %) не тільки не знижується якість, але й покращуються формувальні властивості цегли, збільшується міцність сирцю і готових виробів.

Способи підвищення довговічності силікатних виробів. Існує три способи підвищення довговічності силікатних виробів. Один з найбільш доступних способів – підвищення щільності виробів за рахунок збільшення тиску пресування або введенням ущільнюючих добавок, або при одночасному застосуванні обох чинників.

Другий спосіб підвищення довговічності – це обробка матеріалу кремнійорганічними гідрофобізуючими рідинами. Найбільш перспективними є алкілсиліконати натрію (ГКЖ-10, ГКЖ-11). Для поверхневої обробки застосовують 5 %-ну концентрацію, а для введення до складу суміші – 0,5 %-ну.

Третій спосіб – флуатування, тобто просочення солями кремнійфтористоводневої кислоти. При цьому на поверхні виробів відбувається реакція між кремнефторидом і гідроксидом кальцію, в результаті якої утворюються фторид кальцію і оксид кремнію, що перешкоджають проникненню в пори води:



Флуатування і гідрофобізація не тільки знижують водопоглинення, але й збільшують морозостійкість силікатних виробів.

РОЗДІЛ 9.

ГЛИНОЗЕМНИЙ ЦЕМЕНТ

Глиноземний цемент – швидкотверднуча у воді та на повітрі високоміцна в'язуча речовина, яку отримують шляхом випалу до розплавлення або спікання суміші матеріалів, багатих глиноземом, з вапном або вапняком і подальшого тонкого подрібнення продукту випалу.

Про гідравлічні властивості алюмінатів кальцію було відомо ще в ХІХ ст., Віка Л.-Ж. у той час висловив думку про те, що цемент, в якому відношення суми $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ до суми $\text{CaO} + \text{MgO}$ більше 1, повинен бути сульфатостійким. У Франції при дослідженні способів отримання сульфатостійкого цементу був виготовлений глиноземний цемент, який разом з підвищеною сульфатостійкістю відрізнявся виключно швидким твердненням і дуже високою міцністю.

Хімічний склад і технологія отримання цього цементу внаслідок його унікальних властивостей були засекречені французами в 1912 році. Військове відомство застосовувало цей цемент в Першу світову війну для швидкого зведення фундаментів під важкі знаряддя, будівництва кулеметних точок, а також для термінового відновлення різного виду споруд.

Сировинними матеріалами для виробництва глиноземного цементу є вапняк і боксит.

Бокситами називаються гірські породи, що складаються в основному з гідратів оксиду алюмінію і глинистих речовин, що містять як домішки кварцвмісні породи, гідроксид заліза та інш. Боксити по структурі є механічною сумішшю колоїдних оксидів алюмінію, заліза, кремнію і титану, що адсорбують у різній кількості воду. Алюміній при цьому утворює беміт – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, діаспор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гідраргіліт – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і гіббсит, а залізо – гетит – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і гематит. Діоксид

титану в складі бокситу знаходиться у вигляді гідроксиду мінерала перовскіту; кремнезем – у вигляді зерен кварцу, гелю кремнієвої кислоти і у складі глинистих мінералів у вигляді аллофану, каолініту, галуазиту. Вміст глинозему в бокситах може досягати 70 мас. %. За хімічним складом боксити неоднорідні, вміст окремих оксидів коливається в межах, мас. %: Al_2O_3 – 30–75; SiO_2 – 2–20; Fe_2O_3 – 2–40; TiO_2 – 0–5; зв'язана вода – 10–25. Питома вага бокситів дорівнює 2200–2300 кг/м³, твердість – 2–6; температура плавлення 1650–1900 °С.

Придатність бокситів для виробництва глиноземного цементу оцінюється за вмістом оксиду алюмінію і характеризується коефіцієнтом якості, що представляє відношення вмісту (мас. %) оксиду алюмінію до оксиду заліза. Величина коефіцієнту якості у бокситів, що використовуються для виробництва глиноземного цементу, може досягати 9. Окрім дефіцитних бокситів для виробництва глиноземного цементу можна застосовувати відвальні шлаки алюмотермічного виробництва феросплавів, а також шлаки вторинного переплавлення алюмінію і його сплавів, а також відходи відпрацьованих каталізаторів з високим вмістом оксиду алюмінію. Для виробництва високоглиноземного і особливо чистих високоглиноземних цементів застосовують чистий глинозем різних марок.

До вапняку, що застосовується для виробництва глиноземного цементу, не застосовують будь-яких особливих вимог, окрім обмеження вмісту SiO_2 до 1,5 мас. % і MgO – до 2,0 мас. %.

9.1. Розрахунок сировинної суміші

Проблема розрахунку сировинних сумішей для отримання глиноземного цементу ускладнюється тією обставиною, що до теперішнього часу дослідники не прийшли до єдиної думки з приводу його оптимального мінералогічного складу. Паркером Т. зроблена спроба вивести розрахункові формули для складання сировинних сумішей,

виходячи з рівняння кривих на діаграмі стану $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

При розрахунку складу сировинної шихти для виробництва глиноземного цементу в даний час користуються наближеною емпіричною формулою:

$$\frac{\text{вапняк}}{\text{боксит}} = \frac{1,857\text{SiO}_{2\text{боксит}} + 0,5\text{Al}_2\text{O}_{3\text{боксит}} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{боксит}} - \text{CaO}_{\text{боксит}}}{\text{CaO}_{\text{вапняк}} - [1,857\text{SiO}_{2\text{вапняк}} + 0,55\text{Al}_2\text{O}_{3\text{вапняк}} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{вапняк}}]}$$

Хімічний склад глиноземних цементів: CaO – 35–45 мас. %; Al_2O_3 – 30–50 мас. %; SiO_2 – 5–15 мас. %; Fe_2O_3 – 5–15 мас. %; TiO_2 – 1,5–2,5 мас. %; MgO – 0,5–1,5 мас. %; R_2O – до 0,6 мас. %.

Мінералогічний склад глиноземних цементів: переважають алюмінати кальцію CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ або $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, а також CaAl_4O_7 , які і визначають основні властивості глиноземного цементу як швидкотверднучого, високоміцного і вогнетривкого в'язучого.

Наявність в клінкері CaAl_2O_4 (CA) забезпечує швидке тверднення і високу міцність; $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (C_5A_3) або $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) – забезпечує високу міцність цементу; SiO_2 у складі клінкеру з оксидом кальцію утворює $\beta\text{-C}_2\text{S}$, а Fe_2O_3 з оксидом кальцію утворюють ряд твердих розчинів $\text{C}_5\text{A}_2\text{F-C}_2\text{F}$, властивості яких були розглянуті при характеристиці портландцементу, оксид магнію з оксидом алюмінію утворюють магнезіальну шпінель – MgAl_2O_4 (MA), наявність якої сприяє підвищенню вогнетривкості цементу.

9.2. Способи виробництва глиноземного цементу

Отримують глиноземний цемент двома способами: спіканням і плавленням. При виборі того або іншого способу потрібно враховувати низку чинників і, перш за все, хімічний склад бокситів певної марки і

особливо вміст в них діоксиду кремнію і оксиду заліза.

I спосіб – спікання: ретельно подрібнена суміш бокситу і вапняку випалюється в окислювальному середовищі при 1150–1250 °С в обертових або шахтних печах, клінкер подрібнюють в кульових млинах. Недоліками цього способу виробництва є: використання високоякісної сировини (лімітується вміст SiO_2 - до 8 мас. %, а Fe_2O_3 - до 10 мас. %), а також малий температурний інтервал між температурами спікання і плавлення. Переваги цього способу виробництва – менша витрата палива і легша розмелюваність клінкеру.

II спосіб виробництва – плавлення: для плавлення використовують вагранки, електричні і доменні печі, конвертори. Плавлення проводять при високих температурах у відновному середовищі, при цьому Fe_2O_3 переходить в FeO , а частина SiO_2 відновлюється до вільного кремнію і утворюється феросиліцій. Обидва матеріали: феросиліцій і глиноземний розплав при температурі 1550–1650 °С випускають у виливниці. Електроплавлення дає можливість отримувати якісний цемент з низькосортних бокситів. Охолоджують цемент за строго заданим режимом, оскільки саме цей процес істотно впливає на кристалічну структуру, від чого в значній мірі залежить якість цементу.

9.3. Процеси, що протікають при спіканні та плавленні сировинних сумішей глиноземного цементу

В процесі нагрівання сировинної суміші в інтервалі температур 250–1000 °С видаляється вода з бокситів, а при температурі порядку 900 °С починається розкладання CaCO_3 . Температура повного зневоднення гідраргиліту коливається в межах 330–370 °С, беміту – 550–580 °С, діаспору 540–590 °С, а глинистих мінералів – 1000–1100 °С. Реакція між CaO і Al_2O_3 починається при температурі 800–900 °С з утворенням як

первинної фази монокальцієвого алюмінату. При температурах 1000–1100 °С утворюється диалюмінат кальцію CaAl_4O_7 (CA_2), а вище 1200 °С – $\text{C}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (C_5A_3) та $\text{C}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A). Ферити кальцію CaFe_2O_4 (CF) і $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (C_2F) утворюються при температурах 900–1200 °С, а алюмоферити кальцію складу $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$ – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ – C_2F) і тверді розчини – при температурах вище 1200 °С.

Більшість мінералів, присутніх в клінкері глиноземного цементу, отриманого методом спікання, утворюються в результаті реакцій в твердому стані. Лише при температурах вище 1200 °С спостерігається плавлення окремих евтектичних сумішей. Розплав, що утворюється в невеликій кількості, прискорює завершення реакцій мінералоутворення і сприяє зростанню кристалів.

Особливістю спеченого клінкеру є надзвичайно дрібні кристали алюмінатів кальцію і коричнева, майже непрозора маса, до складу якої входять оксиди заліза.

Мікроструктура плавлених глиноземних клінкерів обумовлена зазвичай режимом охолодження розплаву. При кристалізації розплаву в рівноважних умовах, тобто при дуже повільному охолодженні, спочатку виділяються кристали сполук, в полі стійкості яких знаходиться хімічний склад розплаву, а потім при пониженні температури одночасно виділяються два або три мінерали. Кристали первинної фази ростуть в сприятливих умовах і досягають великих розмірів. Кристали мінералів, що утворюються в другу і третю чергу, не мають достатнього простору для зростання і заповнюють проміжки між кристалами первинної фази. Тому вони характеризуються невеликими розмірами і неправильною формою.

При швидкому охолодженні розплавів відбувається одночасна кристалізація декількох фаз, внаслідок чого в швидко охолоджених клінкерах спостерігається менш значна різниця у розмірах кристалів різних мінералів.

Первинною фазою, що утворюється в глиноземних клінкерах, є моноалюмінат кальцію і рідше – п'ятикальцієвий алюмінат кальцію, який утворює крупні призматичні та скелетні кристали, в проміжках між якими кристалізується геленит β - C_2S та інші мінерали.

Швидко охолоджені клінкери містять значну кількість склоподібної фази, що не встигла закристалізуватися.

9.4. Помел глиноземного клінкеру

Плавлений глиноземний клінкер відрізняється високою твердістю (7,0–7,5 за шкалою Моосу), внаслідок чого його подрібнення супроводжується більшою витратою електроенергії, аніж при помелі клінкеру портландцементу. Подрібнення і помел клінкеру здійснюється в тих самих агрегатах, що і при помелі клінкеру портландцементу. Тоніна помелу глиноземного цементу характеризується максимально допустимим залишком на ситі № 008 рівним 10 мас. %.

При помелі припускається введення до складу глиноземного цементу до 1 мас. % спеціальних добавок, що інтенсифікують процес подрібнення і не погіршують якість цементу, таких як вугільний дріб'язок, лігнін і т. п.

В результаті великого зношення помельних тіл при помелі глиноземного цементу, виникає необхідність частіше, аніж при помелі портландцементу, знімати діаграми помелу і своєчасно проводити довантаження і перезавантаження млинів.

9.5. Гідратація і тверднення глиноземного цементу

При твердненні глиноземного цементу найбільш важливе значення мають процеси гідратації алюмінатів кальцію і тип кристалів, що утворюються.

Монокальцієвий алюмінат (CA) в процесі гідратації утворює пересичений розчин з молекулярним відношенням $CaO:Al_2O_3$ близьким до

одиниці, з якого викристалізовується у вигляді дрібних пластинчастих кристалів гідроалюмінат кальцію складу $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. З перебігом часу тверда фаза, що виділилася, перекристалізовується з утворенням пластинчастих кристалів $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і гідратного гелю оксиду алюмінію. Одночасно збільшується відношення CaO до Al_2O_3 в розчині до 2–4, з якого з часом викристалізовуються гідроалюмінати складу $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, а також $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

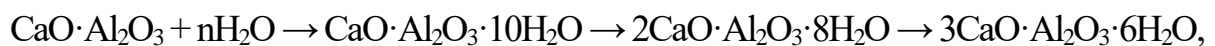
П'ятикальцієвий триалюмінат (або C_{12}A_7) взаємодіє з водою дуже активно і тужавіє вже за декілька хвилин. Розчин при гідратації C_5A_3 в початковий період характеризується високим пересиченням і з нього кристалізуються високоосновні гідроалюмінати кальцію складу $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ та $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кристали, що формуються, утворюють плівки на непрогідратованих зернах C_5A_3 , що уповільнює подальше розчинення останніх. Кількість CaO в розчині з цієї причини зменшується і створюються умови для кристалізації $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В процесі гідратації C_5A_3 виділяється гель гідроксиду алюмінію, але в меншій кількості, ніж при твердненні CA . Внаслідок швидкого тужавіння мінералу знижуються ступінь його гідратації в початкові терміни і міцність. Причиною зниженої міцності C_5A_3 є також схильність високоосновних гідроалюмінатів кальцію до перекристалізації з утворенням $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і кубічного $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та невисокий вміст гібситу, який сприяє зміцненню гелекристалічного каркасу цементного каменю.

В результаті гідратації CA_2 утворюються ті самі продукти, що і при твердненні CA , але процес відбувається із значно меншою швидкістю.

Геленіт взаємодіє з водою настільки повільно, що його вважають практично інертним мінералом. Проте, у присутності 2–7 мас. % оксиду кальцію кристалічний і, особливо, склоподібний геленіт твердне з утворенням порівняно міцних структур.

Процес тверднення тіста глиноземного цементу і подальшого зміцнення цементного каменя аналогічний тим самим процесам, що відбуваються у портландцементі. $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, що кристалізуються при гідратації глиноземного цементу, а також одно- і двокальцієві гідроферити, утворюють кристалічний зросток, що забезпечує цементному каменю високу початкову міцність. Гелевидна фаза, що складається з гідратів оксиду алюмінію, заліза і гідроферитів кальцію, сприяє агрегації окремих кристалічних зростків в єдиний гелекристалічний каркас і здійснює (при вмісті в оптимальній кількості) позитивний вплив на міцність. В процесі старіння гелю з нього кристалізуються гібсит і гідроферити кальцію, що призводять до подальшого зростання міцності виробів з глиноземного цементу.

Тверднення глиноземного цементу відбувається відповідно до реакції:



але, оскільки щільність $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вища за щільність $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, спостерігається незначне розпушування цементу і зниження його міцності. Для усунення цього явища в цемент при помелі додають ангідрит, отриманий випалом гіпсового каменя при температурах 600-700 °С. При гідратації замість $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ утворюється $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$, що сприяє підвищенню якості глиноземного цементу.

Окрім гідроалюмінатів кальцію в цементі також утворюються гідросилікати кальцію, а також $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

9.6. Будівельно-технічні властивості глиноземного цементу

Глиноземний цемент – гідравлічне в'язуче, що нормально тужавіє і відрізняється від інших цементів високою міцністю, що досягається в ранньому віці. На вигляд являє собою тонкий порошок, колір якого (від світло-сірого до темно-коричневого) залежить від складу сировини і способу виробництва.

Щільність глиноземного цементу складає 3000–3200 кг/м³, **об'ємна маса** в рихлонасіпному стані – 1000–1300 кг/м³, в ущільненому – 1600–1800 кг/м³, водопотреба – 23–28 %, **початок тужавіння** настає не раніше 30 хв, а кінець – не пізніше 12 год. Введення до складу глиноземного цементу вапна, LiCl, NaHCO₃, Na₂CO₃, CaSO₄ і портландцементу прискорюють тужавіння, а введення NaCl, KCl, BaCl₂, гліцерину і цукру – уповільнюють терміни тужавіння.

Глиноземний цемент рівномірно змінюється в об'ємі, оскільки не містить незв'язаного оксиду кальцію, а також наявність гіпсу в ньому незначна. Об'ємні деформації при твердінні виявляються спочатку у вигляді деякої усадки, а потім розширення.

Тепловиділення глиноземного цементу має характерні особливості. При твердінні виділяється значна кількість тепла – 315-399 кДж/г, в окремих випадках – 504 кДж/г у цементах високих марок і 252–294 кДж/г у цементах середніх і низьких марок за 28 діб тверднення. Екзотермічні реакції починаються не одразу після замішування водою, і навіть не безпосередньо після кінця тужавіння, а через 58 годин. Тепловиділення, що почалося, продовжується потім так інтенсивно, що через добу виділяється вже 70–80 % загальної кількості тепла. Приріст температури в бетоні при твердненні приблизно пропорційний вмісту в ньому цементу.

Головна перевага глиноземного цементу – швидке зростання міцності при твердненні, а **марка цементу** визначається після 2-х

добового тверднення у воді, розрізняють марки 400, 500, 600. Через добу з моменту замішування цемент набирає 80–90 % міцності, що досягається у 28-добовому віці.

Для тверднення глиноземного цементу найбільш сприятлива температура 15–20 °С при нормальній вологості. Вище 20–25 °С незалежно від причини підвищення – за рахунок екзотермії цементу або нагріву від зовнішнього середовища, – міцність цементу значно знижується.

Глиноземний цемент менш чутливий до дії знижених, але позитивних температур, аніж портландцемент. Заморожування бетонів і розчинів на глиноземному цементі після перших декількох діб тверднення при позитивній температурі цілком припустимо. Після відтавання надалі міцність безперервно зростає. Водонепроникність і морозостійкість розчинів і бетонів на глиноземному цементі вельми високі внаслідок малої пористості цементного каменя за умови застосування якісних заповнювачів.

Хімічна стійкість глиноземного цементу в порівнянні з портландцементом також дуже висока через особливості хіміко-мінералогічного складу цементного каменя. Відсутність в ньому розчинного гідроксиду кальцію, що легко вилугується, наявність малорозчинного гідроксиду алюмінію і щільних утворень низькоосновних гідроалюмінатів кальцію надають глиноземному цементу вельми високої корозійної стійкості проти дії сульфатних, морських і низки інших поширених мінералізованих вод.

Глиноземний цемент достатньо стійкий в кислих водах, що містять вуглекислоту; стійкіший, аніж портландцемент, до дії хлористих солей і низки органічних сполук. Проте, він не стійкий до дії лугів, особливо високої концентрації, а також вільних неорганічних кислот.

Високий відсоток хімічно зв'язаної води і значне підвищення температури бетону у зв'язку з екзотермією цементу вимагає ефективних

заходів, щоб забезпечити вологістний режим тверднення бетону. Необхідний захист бетону від безпосередньої дії сонячних променів, вітру та інших зовнішніх чинників. Слід намагатися зниження температури бетону: його замішують холодною водою, застосовують холодні або спеціально охолоджені кам'яні матеріали, захищені від нагріву сонячними променями, здійснюють бетонування шарами. Бетонні роботи доцільно проводити в теплу пору року, але коли прохолодно – вночі, рано вранці і т. п. Необхідно обов'язково зберігати бетон вологим, але в будь-якому випадку, не менше доби. Охолодження водою необхідно розпочинати одразу після початку його розігрівання, але не пізніше ніж через 8–10 годин після укладання. При зведенні масивних споруд із залізобетону на глиноземному цементі всередині бетону розвивається температура до 70 °С і вище, що призводить до зниження міцності всередині конструкції. Проте, висока екзотермія цементу дозволяє застосовувати його для зимового бетонування при температурах до 10–15 °С без будь-яких спеціальних заходів.

Глиноземний цемент рекомендується для зведення або термінового ремонту спеціальних споруд (вже через 15–18 годин споруди, зведені з використанням глиноземного цементу, можуть бути введені в експлуатацію), відповідальних залізобетонних конструкцій, промислових споруд і мостів, при зведенні підземних споруд, тампонуванні тріщин в породах при значному дефіциті води, при швидкісному тампонуванні холодних нафтових і газових свердловин. Застосовується глиноземний цемент для проведення аварійних робіт, ремонтів дамб, доріг, мостів, при терміновому зведенні фундаментів і оборонних споруд, торкретуванні і зимовому бетонуванні. Широко використовується для виробництва вогнетривкого бетону та як основа цементів, що розширюються.

РОЗДІЛ 10.

НОВИЙ КЛАС ЦЕМЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Розвиток будівельної техніки вимагає створення цементів з новими унікальними властивостями: жаростійких (для високотемпературних агрегатів кольорової і чорної металургії, хімічної, нафтохімічної, керамічної, скляної і інших галузей промисловості), захисних (захист від γ -та нейтронного випромінювання в ядерній техніці), особливо високоміцних.

Вчені замислювалися про природу прояву в'язучих властивостей цементу і створення методів пошуку нових цементів. Було встановлено, що в'язучі властивості мають хромати і фосфати кальцію, стронцію та барію. Однією з перших груп нових цементів були фосфатні цемента, що отримують шляхом замішуванням порошоків оксидів, солей, гідроксидів фосфорною кислотою. Ці матеріали мають низку цінних властивостей – високу міцність, жаростійкість, електричні властивості, високу адгезію до металів, кераміки, скла.

Вченими НТУ «ХПІ» встановлена можливість отримання барійвмісних поліфункціональних в'язучих матеріалів спеціального призначення, а саме: феримагнітних і тампонажних.

10.1. Феримагнітні барійвмісні в'язучі матеріали

Для синтезу барійвмісного цементу з феримагнітними характеристиками як вихідні сировинні матеріали застосовуються вуглекислий барій, глинозем і оксид заліза. Синтез сировинних сумішей, розрахованих на утворення в клінкері моноалюмінату і гексафериту барію у певному співвідношенні, здійснюється при температурі 1300 °С з

ізотермічною витримкою 3 год при максимальній температурі. Основними фазами синтезованого клінкеру є фази $BaAl_2O_4$ і $BaFe_{12}O_{19}$.

В результаті проведених досліджень фізико-механічних властивостей феримагнітного цементу встановлено, що синтезовані в'язучі матеріали відносяться до повітряних і є матеріалами, що швидко тужавіють (терміни тужавіння: початок – 35 хв–50 хв, кінець – 1 год 20 хв – 1 год 40 хв) і швидкотверднучими (у віці 1 доби тверднення міцність досягає 42 МПа), високоміцними (табл. 10.1).

Таблиця 10.1 – Фізико-механічні властивості барійвмісного цементу з феримагнітними властивостями

№ пп	Хімічний склад, мас. %			В/Ц	Терміни тужавіння, год–хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, доба			
	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		початок	кінець	1	3	7	28
1	16,10	2,00	81,90	0,14	0–35	1–20	12,0	18,0	22,0	25,0
2	18,42	4,00	77,58	0,14	0–40	1–20	30,0	37,0	45,0	48,0
3	23,03	8,00	68,97	0,12	0–50	1–40	42,0	58,0	65,0	68,0

Найкращі феримагнітні властивості мають склади з високим вмістом фази гексафериту барію (80–90 мас. %). Визначені фізико-технічні властивості розроблених феримагнітних матеріалів: електричний опір – $5 \cdot 10^9$ Ом·м, температура точки Кюрі складає 465 °С, коерцитивна сила – $140 \cdot 10^3$ А/м.

Барійвмісний цемент з феримагнітними властивостями можна застосовувати як зв'язку при виробництві феримагнітних матеріалів, а також при отриманні композиційних матеріалів за технологією неорганічних в'язучих матеріалів. Застосування розроблених барійвмісних в'язучих матеріалів на основі алюмінатів і феритів барію дозволить виготовляти безвипальні вироби з феримагнітними

властивостями складної конфігурації і великих габаритів.

10.2. Корозійностійкі барійвмісні в'язучі матеріали

При розвідувальному і експлуатаційному бурінні нафтових і газових свердловин, а також при їх капітальному ремонті застосовуються тампонажні цементи, що є, в основному, різновидами портландцементу. Основна мета таких цементів – ізолювати продуктивні нафтоносні шари від водоносних, а також відокремити нафтоносні шари один від одного при багатопластових покладах нафти. *Цементування (тампонування)* – вельми відповідальна стадія складного процесу буріння; якісне цементування часто визначає ефективність експлуатації свердловини, а при розвідувальному бурінні – можливість правильної оцінки запасів продуктивних нафтоносних шарів в досліджуваному родовищі.

Проводка свердловин в складних умовах при високому тиску пластів здійснюється за допомогою так званих обважнених тампонажних цементів. Такий цемент отримують при частковій заміні в силікатах цементного клінкеру оксиду кальцію оксидом барію. Ця заміна додає одержаним цементам не тільки підвищену питому вагу, але й жаростійкість (цемент може застосовуватися для «надгарячих» свердловин з температурою служби понад 75 °С), і сульфатостійкість (води пластів у ряді родовищ характеризуються високою концентрацією сульфатних солей).

При отриманні нового класу барійвмісних тампонажних цементів, що містять велику кількість дібарієвого силікату, як вихідні сировинні матеріали використовують вуглекислий барій, крейду, залізовмісні відходи металургійної або хімічної промисловості, а також чисті піски, температура синтезу складає 1300–1350 °С, ізотермічна витримка - 3 год. Основними фазами клінкеру є $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ і Ba_2SiO_4 або Ca_2SiO_4 і Ba_2SiO_4 в заданому стехіометричному співвідношенні. Фізико-механічні властивості тампонажних цементів представлені в табл. 10.2, 10.3.

Таблиця 10.2 – Фізико-механічні властивості тампонажних барійвмісних цементів

№ пп	Хімічний склад, мас. %			В/Ц	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, доба			
	BaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃		початок	кінець	1	3	7	28
1	79,15	12,29	8,56	0,24	0–35	1–00	18,0	27,0	33,0	35,0
2	74,69	8,19	17,12	0,22	0–60	1–40	16,0	25,0	30,0	38,0
3	76,46	9,84	13,70	0,22	0–50	1–20	15,0	26,0	30,0	38,0

Таблиця 10.3 – Фізико-механічні властивості тампонажних барійвмісних цементів

№ пп	Хімічний склад, мас. %			В/Ц	Терміни тужавіння, год-хв.		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, доба			Границя міцності на стиск, 28 діб, МПа
	BaO	SiO ₂	CaO		початок	кінець	3	7	28	
1	25,08	29,34	45,58	0,42	1–50	3–21	38,4	40,9	58,9	4,9
2	41,81	25,63	32,56	0,35	1–54	3–23	47,3	49,9	56,3	5,8
3	50,17	23,78	26,05	0,34	2–00	3–25	48,6	51,2	58,9	6,8

Розроблені барійвмісні цементи з високим вмістом дібарієвого силікату, є гідравлічними в'язучими матеріалами з водоцементним відношенням 0,22–0,24, терміни тужавіння: початок – 0–35 хв; кінець – 1 год 00 хв – 1 год 40 хв; границя міцності на стиск у воді у віці 28 діб – до 40 МПа, границя міцності на згин – 5,2–5,5 МПа, здатність до розтікання цементного тіста – 180–190.

Тампонажні цементи в процесі служби піддаються агресивному впливу ґрунтових вод, більшість з яких – сульфатні. Випробування отриманих барійвмісних цементів на сульфатостійкість проводилися в 3 % розчині MgSO₄. Границя міцності на стиск зразків після 28 діб тверднення в агресивному середовищі не змінилася, відповідно його коефіцієнт сульфатостійкості дорівнює 1, згідно з цими даними, отриманий цемент

може бути віднесений до високосульфатостійких.

Розроблені барійвмісні корозійностійкі цементи з підвищеним вмістом дібарієвого силікату можна використовувати як в'язучі матеріали для цементування «надгарячих» нафтових і газових свердловин.

10.3. Радіаційностійкі цементи

У багатьох галузях народного господарства у великих обсягах та кількостях використовуються джерела іонізуючих випромінювання. До найпотужніших і найпоширеніших відносяться: ядерні реактори, прискорювачі часток, посудини та ємності, призначені для зберігання, транспортування і переробки ядерного палива та інших.

Після аварії на Чорнобильській АЕС на території України з'явилося нове джерело радіації – зруйнований реактор 4-го енергоблоку.

Для виключення шкідливого впливу іонізуючого випромінювання на персонал, технологічне та вимірювальне обладнання, а також на навколишнє середовище застосовується спеціальний захист шляхом оточення джерела випромінювання захисними та будівельними стінами. Під дією іонізуючих випромінювань відбувається розігрів елементів конструкцій, що може призвести до виникнення в них значних термічних напруг. Окрім того, випромінювання викликають зміну ряду характеристик матеріалів конструкцій та захисту. Таким чином, під терміном «захист» мають на увазі біологічний, тепловий та радіаційний захист. Розрахунок та створення захисту, що одночасно задовольняє вимогам, таким як невелика вага, компактні розміри, невисока вартість у поєднанні з високою радіаційною стійкістю, є складним науково-технічним та інженерним завданням.

Насьогодні вирішення проблеми створення нових ефективних матеріалів для захисту ядерних установок, що поєднують високу радіаційну стійкість із термомеханічними властивостями, є актуальним

завданням. Зазначається, що з інженерної точки зору найважливішою проблемою ядерної техніки є захист від випромінювань. Розглядаючи зв'язок між фізичними та захисними властивостями матеріалу встановлено, що його захисні властивості від гамма-випромінювання та надшвидких нейтронів підвищуються із збільшенням його густини, тобто, правильним вибором компонентів матеріалу можна отримати сприятливий розподіл потоків гамма-випромінювання або зменшити їхню енергію в захисті.

Події 26 квітня 1986 р. на Чорнобильській АЕС та усунення наслідків аварії визначили будівництво саркофагу, який надійно «укриє» зруйнований реактор і буде працездатним протягом 20–30 років. Проблеми з саркофагом посилюються тим, що конструкція виявилася негерметичною, і вже після п'ятирічного терміну експлуатації з'явилися ознаки руйнування.

Можна назвати низку причин, що призводять до руйнування бетону саркофага: під впливом потужних потоків гамма-квантів і пов'язаного з цим радіаційного розігріву відбувається деградація властивостей бетону, особливо міцності; хоча бетон на основі портландцементу є доступним і дешевим, проте, за основними термомеханічними характеристиками не відноситься до категорії кращих.

10.3.1. Основні властивості та вимоги щодо експлуатаційної надійності радіаційностійких матеріалів

Зміна структури та властивостей матеріалів під впливом іонізуючого випромінювання залежить як від вихідної речовини, так і умов опромінення. До останніх слід віднести компонентний і енергетичний склад іонізуючих випромінювань, що впливають на речовину, щільність потоку, інтенсивність, величину поглинання доз та інших елементів.

Радіаційна стійкість бетону досліджена, переважно, при нейтронному опроміненні. Наповнювачі бетону під впливом опромінення збільшують об'єм, що призводить до появи в матеріалі складно-напруженого стану. Після перевищення цими радіаційно-стимульованими напругами межі міцності матеріалу, в ньому виникають мікротріщини. Подальший розвиток процесу може призвести до повного руйнування матеріалу без будь-якої дії зовнішніх сил.

Ступінь прояву зміни форми бетону під дією радіації істотно залежить від типу заповнювача, його об'ємного вмісту та гранулометричного розміру зерен. Дуже ефективно використання як заповнювача – хроміту, який практично не зазнає об'ємних змін. У цементному камені під впливом нейтронного опромінення, навпаки, спостерігається радіаційна усадка.

Ступінь зміни властивостей бетону під дією опромінення суттєво залежить від флюенсу швидких нейтронів. При флюенсі до $2 \cdot 10^{19}$ н/см², переважно, відбувається зневоднення цементного каменю за рахунок радіолізу води, що міститься в ньому. Подальше зростання флюенсу нейтронів призводить до позитивної формозміни заповнювачів, що, в свою чергу, викликає рівномірне ущільнення цементного каменю. При великих флюенсах нейтронів ($3 \cdot 10^{21}$ н/см²) спостерігається радіаційна усадка цементного каменю та радіаційне розширення заповнювачів. Внаслідок прояву таких конкуруючих процесів в об'ємі бетону виникають напруження, релаксація яких супроводжується утворенням мікротріщин. Міцність бетону різко знижується.

Характер зміни властивостей будь-якого неоднорідного матеріалу зі складною будовою, зокрема бетонів, слід розглядати у взаємному зв'язку зі зміною його складових компонентів.

Досліджено радіаційний вплив на кварц, пісок, піщаник, серпентиніт, хроміт і металургійну руду як заповнювачі бетонів. Отримані

дані показують, що в інтервалі доз опромінення $2 \cdot 10^{19} - 7 \cdot 10^{20}$ н/см² властивості цих матеріалів (окрім хроміту) значною мірою змінюються. Причина змін полягає в радіаційних дефектах кристалічної фази наповнювачів, накопичення яких у певних випадків завершується повною аморфізацією кристалів. Внаслідок цих змін у мікроструктурі заповнювачів виникають позитивні радіаційні лінійні чи об'ємні деформації, тобто матеріал наче «розпухає». Анізотропія форми і, отже, деформація заповнювача визначає анізотропію передачі цих деформацій на цементний скелет бетону та концентрацію напруг. У початковій стадії процесу, коли деформації заповнювача помірні, в бетоні виникають напруги, що ущільнюють структуру матеріалу взагалі, і цементного каменю, зокрема. Збільшення дози опромінення, радіаційні випромінення, розвиток радіаційних деформацій заповнювача і напруг відбувається доти, поки напруги в зонах концентрації не перевищать межу міцності. Подальший розвиток процесу може призвести до повного розтріскування матеріалу та його мимовільного руйнування, без будь-якого впливу зовнішніх сил.

За даними досліджень впливу опромінення на властивості цементного каменю, в інтервалі доз опромінення $2 \cdot 10^{19} - 7 \cdot 10^{20}$ н/см² єдиним наслідком опромінення є значне зменшення його розмірів (до 3 %), негативні радіаційні деформації, радіаційна усадка.

Негативні радіаційні деформації цементного каменя пояснюються радіолізом води, що міститься в ньому, внаслідок чого відбувається усадка цементного каменя, який знаходиться у вільному стані. У бетоні цементний камінь не вільний, він знаходиться під навантаженням у напруженому стані, тому в доповнення до його пластичних деформацій від обтиснення заповнювачами та радіаційно-усадкових деформацій повинні додаватися деформації повзучості. Усі деформації цементного каменю в бетоні відбуваються внаслідок структурних змін у заповнювачі та

цементному камені, які є наслідком опромінення. Первинні пластичні деформації за своїм характером можуть бути віднесені до деформацій повзучості, вторинні – до радіаційної усадки, а до деформацій третього роду відносяться ті, які розвиваються не тільки в результаті внутрішнього напруженого стану, що створюється заповнювачем, який деформується, але і одночасно ті, що відбуваються в результаті радіолізу всіх видів цементного каменю.

Прийнята класифікація трьох видів деформацій цементного каменю дає можливість побудувати модель структурних змін, що відбуваються в ньому.

1. При дозах опромінення до $2 \cdot 10^{19}$ н/см² відбувається зневоднення цементного каменю внаслідок радіолізу води. У цей період втрачається механічно та фізично пов'язана вода. Жодної істотної зміни властивостей цементного каменю, крім газовиділення, не спостерігається.

2. За великих інтегральних потоків починають проявлятися позитивні радіаційні деформації більшості заповнювачів. Збільшені зерна заповнювачів тиснуть на цементний камінь і ущільнюють його структуру. За певних умов, коли має місце ізотропне стиснення, спостерігається рівномірне однорідне ущільнення цементного каменю, що призводить до збільшення міцності.

3. Подальше збільшення дози опромінення викликає власне негативні деформації цементного каменю (радіаційну усадку). Оскільки цементний камінь перебуває у напруженому стані, одночасно з деформаціями радіаційної усадки виявляються деформації радіаційної повзучості. Останні можуть призвести до різних структурних змін. Одні фрагменти об'єму цементного каменю можуть ущільнюватися та зміцнюватися, отже, інші – розтягуватись та розрихлятися.

4. У місцях концентрації напруг зерна заповнювача, що розширюється, анізотропно передають зусилля на цементний камінь, коли

ж напруги перевищать можливу межу міцності, в цементному камені виникають мікротріщини. Подальше опромінення призводить до більшого розширення тріщин, а також утворенню нових.

Таким чином, внаслідок опромінення бетону у його складових відбуваються наступні структурні зміни:

- деформується кристалічна решітка мінералів, складових заповнювача, часом аж до повної аморфізації, тобто має місце фазовий перехід;

- перехід кристалів у скло супроводжується збільшенням об'єму тіла; розширення мінералів є причиною розширення агрегатів або зерен заповнювача та подальшого утворення в них спочатку мікро-, а потім і макротріщин аж до повного руйнування;

- взаємні радіаційні деформації зерен заповнювача та цементного каменю обумовлюють зміни у структурі цементного каменю, найбільш несприятливо впливають на міцність бетонів структурні дефекти типу тріщин.

Бетони, що застосовуються для захисту від іонізуючих випромінювань, повинні відповідати заданим фізичним, хімічним і механічним властивостям і, насамперед, характеризуватися високою щільністю та однорідністю, мати відповідний хімічний склад, у тому числі необхідний вміст таких компонентів, як залізо, барій, бор, а також хімічно зв'язану воду, задану радіаційну і термічну стійкість, конструкційну міцність, температурне розширення, мінімальну усадку, як в процесі монтажу, так і в процесі експлуатації, високу теплопровідність і малий коефіцієнт лінійного розширення, активацію (кількість довгоживучих радіоактивних ізотопів, що утворюються в матеріалі захисту під впливом випромінювання), мінімальний вихід вторинного гамма-випромінювання, достатню жаро- і вогнестійкість, вібро- та ударостійкість, хімічну інертність до теплоносія та корозійностійкість, не містити хлору і бути

сумісним з основними конструкційними матеріалами реакторної установки.

Багато з цих вимог не сумісні та суперечливі, а в природі не зустрічаються матеріали, що мають повний комплекс зазначених властивостей. У зв'язку з тим, що матеріал, який застосовується як захист у ядерних установках, в процесі експлуатації може розігріватися до 500 °С, він повинен бути жаростійким

Такі бетони не повинні виділяти гази, що містять шкідливі хімічні сполуки; бетонна суміш повинна легко укладатися та ущільнюватися в елементах з великим насиченням стрижнями арматури та іншими заставними деталями.

Не менш гострою залишається проблема створення надійних контейнерів для захоронення, транспортування та зберігання радіоактивних відходів. Останнім часом таким спорудам віддається одна з провідних ролей у багатобар'єрній системі захисту навколишнього середовища від впливу залишкового та вторинного іонізуючого випромінювання. Особливо це стосується низько- і середньоактивних відходів, заховання яких здійснюється або планується здійснювати в неглибокі підземні або спеціальні наземні сховища. Використання композиційних матеріалів на основі бетону для виготовлення контейнерів, призначених для тривалого зберігання та транспортування радіоактивних відходів, дозволяє вирішити такі завдання:

- домогтися надійності контейнерів, тобто забезпечити достатню тривалість безпечного часу зберігання радіоактивних відходів з можливістю подальшого заховання;

- забезпечити гарантії безпеки за рахунок заводського виготовлення основного елемента сховища (контейнера);

- знизити вартість та спростити конструкцію тимчасових сховищ;

- забезпечити механічну міцність;

- підвищити корозійну та радіаційну стійкість;
- забезпечити технологічність та низьку вартість виготовлення та експлуатації контейнерів.

Проте, з іншого боку до матеріалів для виготовлення контейнерів висуваються доволі жорсткі вимоги щодо міцності, водо- і газонепроникності, довговічності.

Зазвичай, у кожному конкретному випадку потрібно дотримання лише певних вимог. Так, робочим комітетом з будівельних матеріалів Американського товариства інженерів-будівельників встановлено, що бетони для біологічного захисту ядерних реакторів можуть застосовуватися:

- при нормальних та високих температурах (якщо він відповідає будівельним вимогам, пов'язаним з високими температурами та їх циклічними змінами);

- у захисті від випромінювань на ядерно-енергетичних установках у дослідницьких реакторах та гарячих лабораторіях.

Варіюванням складу та щільності можна отримати бетон з широким діапазоном захисних властивостей.

При підборі бетону з метою послаблення нейтронного випромінювання необхідно враховувати такі фактори:

- у реакції непружного розсіювання найбільший переріз мають елементи з великою атомною масою;

- для послаблення нейтронів низьких енергій у бетоні потрібна наявність певної кількості водню. Встановлено, що бетон добре послаблює нейтрони у разі, якщо кількість водню у ньому становить щонайменше 0,5 мас. %. Щоб важкий бетон добре послаблював нейтрони, до бетонної суміші слід додавати "гідратний" заповнювач, тобто заповнювач, що містить хімічно зв'язану воду;

- щоб забезпечити інтенсивне поглинання нейтронів, бетон повинен містити ефективний поглинач нейтронів (бор, рідкісні або інші елементи, що мають великий переріз поглинання теплових нейтронів).

При підборі бетонів для захисту від гамма-випромінювання необхідно враховувати наступні практичні критерії:

- при енергіях фотонів менше 0,5 МеВ найбільш ефективно послаблюють випромінювання бетони, що складаються з якомога більшої кількості компонентів з великим атомним номером;

- при енергії фотонів у межах 0,5 – 5,0 МеВ відмінності ефективності послаблення пропорційні різниці значень густини матеріалів. Для зменшення товщини захисту слід використовувати бетон з більшою щільністю, однак, це не зменшує загальної маси захисту;

- при енергії фотонів більше 5 МеВ гамма-випромінювання найбільш ефективно послаблюють бетони, що складаються з елементів з великим атомним номером.

Таким чином, в результаті вивчення залежності коефіцієнта послаблення гамма-випромінювання та нейтронних потоків від атомної маси елементів захисту встановлено, що для послаблення потоків швидких нейтронів ефективніші матеріали з малою атомною вагою, а гамма-променів – з великою. Захисні властивості матеріалу від впливу гамма-випромінювання значно підвищуються зі збільшенням їхньої щільності. В результаті опромінення мінералів спостерігаються фазові переходи кристалічної будови в аморфну, що супроводжується зміною всіх властивостей, появою радіаційних дефектів, які призводять до глибокої зміни кристалічної, молекулярної та надмолекулярної структури матеріалів. Однак, при дії вищих температур, рекомбінація радіаційних дефектів прискорюється, внаслідок цього при досить високих температурах повністю відновлюються властивості матеріалів, що змінилися після опромінення

10.4. Радіаційностійкі барійвмісні цементи

Розроблені барійвмісні цементи є радіаційностійкими (з високим коефіцієнтом масового поглинання).

Для отримання якісного високоміцного барійвмісного цементу нового класу з високими експлуатаційними властивостями відповідного фазового складу необхідно враховувати технологічні параметри його синтезу, а саме: для BAFS-клінкеру – температура випалу дорівнює 1350 °С, ізотермічна витримка – 2 год, для BAF-клінкеру – 1300 °С, 2 год, для BFS-клінкеру – 1250 °С, 2 год, для BAS-клінкеру – 1400 °С, 3 год, відповідно.

Хімічний і фазовий склад барійвмісних клінкерів представлений в табл. 10.4, їх фізико-механічні властивості – в табл. 10.5.

Таблиця 10.4 – Хімічний та фазовий склад барійвмісних цементів

№ складу	Хімічний склад, мас. %				Фазовий склад, мас. %					
	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	BA	B ₂ F	B ₂ S	BF	B ₃ A	B ₃ F
1	54,52	19,97	25,51	–	50	-	–	50	–	–
2	62,92	19,96	17,12	–	50	50	–	–	–	–
3	64,33	15,97	19,70	–	40	50	–	–	–	10
4	55,09	15,97	28,94	–	40	10	–	50	–	–
5	68,19	7,99	20,54	3,28	20	60	20	–	–	–
6	66,40	7,99	23,97	1,64	20	70	10	–	–	–
7	66,11	15,97	16,28	1,64	40	40	10	–	–	10
8	69,88	7,99	18,85	3,28	20	40	20	–	–	20
9	70,26	11,98	12,85	4,91	30	30	30	–	–	10
10	71,84	19,97	–	8,19	50	–	50	–	–	–
11	78,20	15,25	–	6,55	20	–	40	–	40	–
12	73,85	19,60	–	6,55	40	–	40	–	20	–
13	79,15	–	8,56	12,29	–	75	25	–	–	–
14	73,12	–	17,05	9,83	–	20	60	20	–	–
15	70,23	–	25,67	4,10	–	25	75	–	–	–

Таблиця 10.5 – Фізико-механічні властивостей барійвмісних цементів

№ складу	В/Ц	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, доба				μ, см ² /г
		початок	кінець	1	3	7	28	
1	0,16	0–50	1–05	40,0	65,0	78,0	77,0	241,0
2	0,22	0–25	0–40	38,0	45,0	61,0	58,0	248,8
3	0,22	0–15	0–20	20,0	32,0	39,0	38,0	258,1
4	0,28	0–55	1–20	20,0	26,0	49,0	47,0	249,5
5	0,16	0–25	1–10	45,0	64,0	76,0	79,0	271,2
6	0,15	0–30	1–35	42,0	53,0	58,0	61,0	272,6
7	0,28	0–15	0–20	28,0	35,0	41,0	45,0	256,5
8	0,27	0–10	0–14	20,0	27,0	38,0	35,0	272,7
9	0,27	0–15	0–20	23,0	28,0	43,0	40,0	261,9
10	0,19	0–35	1–00	50,0	64,0	87,0	82,0	241,5
11	0–26	0–20	0–35	39,0	43,0	56,0	58,0	268,5
12	0–25	0–25	0–50	45,0	59,0	78,0	75,0	255,9
13	0,24	1–00	1–20	35,0	46,0	51,0	58,0	287,3
14	0,24	0–50	1–40	32,0	45,0	50,0	60,0	278,8
15	0,20	0–35	1–50	28,0	31,0	42,0	52,0	279,6

Синтезовані цементи, що включають до свого складу алюмінати барію, відносяться до повітряних в'язучих матеріалів, а цементи, які не містять алюмінати барію – до гідравлічних в'язучих з низьким водоцементним відношенням і є матеріалами, що швидко тужавіють (початок тужавіння від 25 хв до 1 год, кінець тужавіння від 1 до 2 год залежно від фазового складу), швидкотверднучими (у віці 1 доби тверднення міцність складів досягає 30–50 МПа), високоміцними (міцність після 28 діб тверднення досягає 60–80 МПа), з високим масовим коефіцієнтом поглинання гамма-випромінення – 250–290 см²/г. При твердненні в часі до 28 діб спостерігається невелике зниження міцності у складів, що містять алюмінати барію, це можна пояснити переходом

гідроалюмінатів барію, що знаходяться в метастабільному стані, в стабільний.

Для цементів, які використовуються при підвищених температурах, одними з якісних показників є термостійкість і ступінь розміцнення при нагріванні. Результати термомеханічних випробувань представлені в табл. 10.6.

Таблиця 10.6 – Вплив температури на характеристики міцності барійвмісних цементів

Температура, °С	Границя міцності на стиск дослідних зразків, МПа				Змінення міцності зразків після термообробки, %			
	BAFS-цемент	BAF-цемент	BAS-цемент	BFS-цемент	BAFS-цемент	BAF-цемент	BAS-цемент	BFS-цемент
20	78,0	77,0	88,0	59,0	–	–	–	–
300	69,0	65,0	78,0	51,0	-11,54	-15,58	-11,36	-13,56
500	68,0	64,0	80,0	51,0	-12,82	-16,88	-9,09	-13,56
800	71,0	68,0	80,0	51,0	-8,97	-11,60	-9,09	-13,56
1000	78,0	78,0	88,0	60,0	0	+1,30	0	+1,25
1200	80,0	80,0	90,0	62,0	+2,56	+3,90	+2,27	+5,08

Максимальні втрати міцності барійвмісних цементів при нагріванні до температури 1200 °С спостерігаються в області температури 300 °С, що відповідає процесу дегідратації гідросилікатів, гідроферитів і гідроалюмінатів барію. Висока термостійкість (40 циклів), незначний ступінь розміцнення барійвмісних цементів, який не перевищує 15 % залежно від фазового складу, вигідно відрізняє їх від відомих захисних в'язучих матеріалів на основі кальційвмісних мінералів (аналогічний кальцієвий цемент виявляє зниження міцності до 75 %).

При подальшому нагріванні зразків спостерігається зростання їх міцності за рахунок ущільнення гелевидних продуктів гідратації цементного каменя, збільшення кристалів і зростків кристалів новоутворень гідратів. Отримані дані добре узгоджуються з даними інших

дослідників.

Порівняно низькі втрати міцності при нагріванні і висока термостійкість у барійвмісних цементів пояснюється характером зв'язку води в продуктах гідратації. Поясненням такої поведінки барійвмісних цементів є той факт, що вода в досліджуваній структурі гідратованого цементу має цеолітний характер і видаляється поступово, в широкому інтервалі температур (200–800 °С), також цьому сприяє і утворення кристалічної структури алюмінатів барію з гелевидної речовини, що містить сильні зв'язки Al–O–Al.

Одним з основних показників, характерних для цементів, що використовуються як захисні матеріали, є наявність в їх складі зв'язаної води. Кількість хімічно зв'язаної води в складах барійвмісних цементів представлена в табл. 10.7.

Таблиця 10.7 – Вміст хімічно зв'язаної води в барійвмісних цементах

Вміст хімічно зв'язаної води, мас. %, при температурі, °С	Вид барійвмісного цементу			
	BAFS	BAF	BAS	BFS
100	0,76	0,40	0,52	0,14
300	2,01	1,86	1,98	1,50
500	2,50	2,25	2,48	2,22
800	6,05	4,84	5,80	4,65
1000	7,36	5,16	6,40	5,48

В барійвмісних цементах міститься близько 5–8 мас. % хімічно зв'язаної води, а в цементі, що використовується для захисту від гамма-випромінювання, достатньо мати 3–4 мас. % хімічно зв'язаної води. Основна кількість зв'язаної води видаляється в широкому інтервалі температур (100–800 °С), що пов'язано зі зневодненням гідросилікатів, гідроферитів, гідроалюмінатів барію, а також гідроксидів заліза, алюмінію і барію, що утворюються в процесі тверднення барійвмісних цементів,

залежно від їх фазового складу.

Зміни основних характеристик бетонів на основі барійвмісних композицій під впливом потужних потоків електронів і гама-квантів надзвичайно важливі при виборі типу в'язучого матеріалу для виготовлення радіаційностійких бетонів. За допомогою прискорювачів електронів можливо експресно не тільки оцінити радіаційну стійкість матеріалів, але й прогнозувати їх поведінку при великих флюенсах нейтронів. Особливо застосовуються імітаційні методи при вивченні конкретних явищ, що відбуваються в матеріалі при опромінюванні. Опромінювання матеріалів можна проводити як електронами різних енергій, так і гамма-квантами. В останньому випадку між виходом електронного пучка і мішенню ставиться спеціальний конвертор.

Розроблені барійвмісні цементи були досліджені на ЛЕУ при наступних параметрах: $E = 12,4 \text{ MeV}$, $j = 1,84 \text{ мкА/см}^2$, $\Phi = 2 \cdot 10^{16} \text{ ел/см}^2$, $D_n = 6 \cdot 10^6 \text{ Гр}$, а також на гама-установці, доза опромінювання склала $1 \cdot 10^6 \text{ Гр}$.

Результати випробувань зразків барійвмісних цементів представлені в табл. 10.8.

Таблиця 10.8 – Характеристики міцності зразків барійвмісних цементів при дії опромінювання

№ п/п	Хімічний склад цементів, мас. %				Границя міцності на стиск зразків, МПа		
	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	до опромінювання	після опромінювання γ -квантами	після опромінювання електронами
1	74,69	–	17,12	8,19	56,0	60,0	78,0
2	68,8	9,98	17,12	4,1	58,0	65,0	66,0
3	64,34	9,98	25,68	–	57,0	60,0	58,0
4	70,22	–	25,68	4,1	56,0	59,0	94,0

Для оцінки радіаційної стійкості розроблених барійвмісних цементів

нового класу була прийнята інтегральна поглинена доза при якій міцність на стиск матеріалу зменшується на 50 %, за умови, що матеріал зберігає цілісність і може бути використаний надалі.

Вважаємо, що визначальним параметром при експлуатації захисних матеріалів є їх механічна міцність, саме ця характеристика матеріалу найбільш чутлива до дії іонізуючого випромінювання, оскільки в конструкціях захисту АЕС матеріал піддається дії стискаючих зусиль.

Дослідження залежності зміни границі міцності на стиск від дози опромінювання розроблених барійвмісних цементів представлені на рис. 10.1.

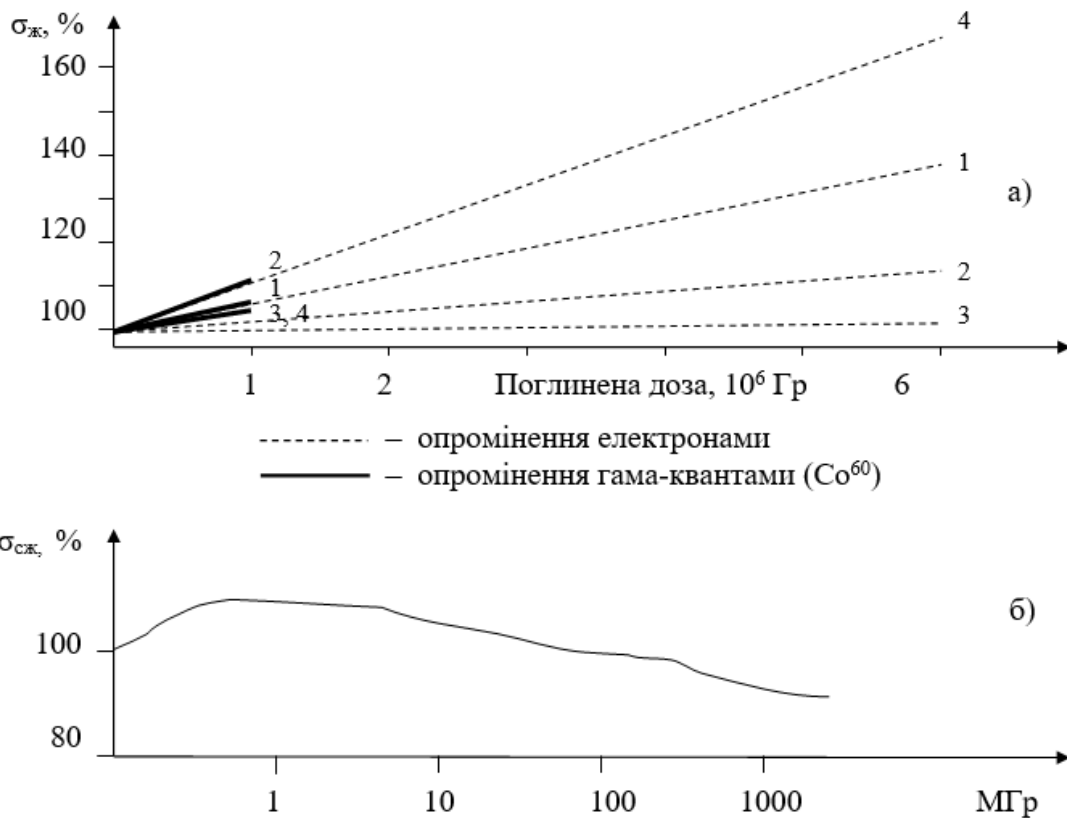


Рисунок 10.1 – Залежність змінення границі міцності на стиск зразків від дози та джерела опромінення:

1, 2, 3, 4 – склади барійвмісних цементів

Для складу № 4 (табл. 10.8) був прорахований термін служби. У

діапазоні 10 – 100 МГр спостерігалось зменшення границі міцності на стиск на 5–7 %. Враховуючи, що зменшення границі міцності на стиск носить майже лінійний характер, можна припустити, що зміна цього показника буде при 5000 МГр, а за відомими даними для АЕС зовнішній захист набирає дозу 1000 МГр протягом декількох десятиліть (35–40 років).

При опромінюванні гама-квантами і електронами барійвмісних цементів позитивний ефект на захисні властивості надає вміст в них оксидів барію та заліза, чим вище в барійвмісних цементах вищезгаданих оксидів, тим вищі його захисні властивості.

Після опромінювання міцність зразків зросла в 1,2–2 рази, що можна пояснити наявністю в продуктах гідратації підвищеного вмісту колоїдної маси, що складається з гідроксидів барію, алюмінію та заліза, яка під дією опромінювання ущільнюється, що сприяє зміцненню структури цементного каменя. Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що значний вплив на коефіцієнт послаблення гама-променів барійвмісних цементів надає його фазовий склад, зокрема, вміст в ньому фази дібарієвого фериту, саме його наявність сприяє підвищенню захисних властивостей.

Проведені дослідження розроблених барійвмісних цементів дозволили встановити можливість їх застосування в радіаційностійких бетонах в умовах одночасної дії гама-випромінювання і високих температур, забезпечуючи стабільність функціонування складних технологічних систем в екстремальній ситуації.

За призначенням розроблені радіаційностійкі бетони на основі барійвмісних цементів і заповнювачів підрозділяються на матеріали для виготовлення конструктивних елементів і споруд трьох рівнів:

1. важкі і особливо важкі (2150 кг/м^3) бетони з температурою експлуатації до $350 \text{ }^\circ\text{C}$ – для спорудження локальних і глобальних видів

захисту у вигляді екранів і стін різних об'єктів ядерної техніки – бетони на основі барійсилікоферитного цементу;

2. особливо важкі (2500 кг/м^3) жаростійкі бетони (3–12 клас) для екранів і захисних оболонок ядерних реакторів і прискорювачів – бетони на основі барійалюмоферитного, барійалюмосилікатного і барійалюмоферитосилікатного цементів;

3. особливо важкі високоміцні жаростійкі бетони (13–18 клас) для критичних кладок, корпусів реакторів, конструкцій і виробів складної конфігурації, що піддаються дії високих температур і високоенергетичних іонізуючих випромінювань – бетони на основі барійалюмосилікатного цементу і барійвмісних цементів із вмістом цирконату барію.

Розроблені радіаційностійкі бетони на основі барійвмісних цементів можуть застосовуватися для споруд локальних і глобальних видів захисту у вигляді екранів і стін різних об'єктів ядерної техніки.

Для споруд першого рівня захисту рекомендується використовувати бетони на основі кремнеземоферитобарієвих цементів і важких природних або техногенних заповнювачів: бариту, базальту, лимоніту, серпентиниту, магнетиту, шлаків важких і кольорових металів, чавунний і сталевий лому.

Для бетонів конструкцій другого рівня рекомендується застосовувати барійвмісний цемент на основі алюмінатів, силікатів і феритів барію та важкі заповнювачі природних або техногенних матеріалів: магнетиту, гематиту, хроміту, металевого скрапу і лому; а також розроблених штучних заповнювачів на основі феритів і силікатів барію.

Для виробів третього рівня необхідно застосовувати бетони з цементами на основі алюмінатів та силікатів барію і штучних заповнювачів на основі силікатів барію.

На даному етапі розвитку народного господарства потрібне ширше впровадження в цементну промисловість найбільш прогресивних і

економічних технологічних процесів підготовки сировини, випалу клінкеру і помелу цементу, застосування засобів автоматизації, обчислювальної техніки, сучасних способів управління виробництвом, створення енерго- і ресурсоощадних технологій, безвідходних і екологічно чистих. Одним з актуальних завдань перед дослідниками є завдання розширення сировинної бази України, головним чином за рахунок використання відходів і супутніх продуктів інших виробництв.

10.5. Дослідження фізико-механічних властивостей жаростійких і вогнетривких кальційвмісних цементів

Для визначення фізико-механічних властивостей жаростійких в'язучих синтезовані склади на основі композицій фізико-хімічних оксидних систем, хімічний склад яких представлений в табл. 10.9.

Таблиця 10.9– Хімічний склад жаростійких і вогнетривких цементів

№	Хімічний склад, мас. %					
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	SrO	MgO
1	38,37	13,91	3,49	44,23	–	–
2	38,79	20,36	3,49	37,36		–
3	42,17	20,36	6,98	30,490	–	–
4	16,70	28,60	–	30,8	23,90	–
5	13,90	23,80	–	37,40	24,90	–
6	11,00	17,30	–	40,30	31,40	–
7	19,20	64,00	1,60	–	–	15,20
8	27,90	62,30	1,70	–	–	8,10
9	25,40	61,50	2,30	–	–	10,80

Для синтезу цементів заданого фазового складу проводилося послідовне подрібнення, формування і випал сировинних сумішей. Хімічний склад вихідної сировини представлений в табл. 10.10.

Ретельне подрібнення і змішування сировинних компонентів здійснювалося в млині мокрим способом до тонкості, що характеризується питомою поверхнею 400–450 м²/кг. Випал брикетів проводили у високотемпературній установці з хромітлантовими нагрівачами і в електропечі опору з карбідкремнієвими нагрівачами.

Таблиця 10.10 – Хімічний склад використаних сировинних матеріалів

Назва матеріалу	Масовий склад оксидів, %								В.п.п.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SrO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	%
Крейда збагачена	3,35	0,20	54,10	0,20	–	–	–	–	42,15
Каолін	45,30	37,60	1,70	0,40	–	1,0	0,60	–	13,40
Пісок кварцовий	98,32	0,70	0,50	–	–	–	0,40	–	0,08
Цирконовий концентрат	31,90	1,28	–	–	–	–	0,20	65,90	0,72
Вуглекислий стронцій	–	–	–	–	70,20	–	–	–	29,80
Технічний MgO	–	–	–	99,80	–	–	–	–	0,20

Синтез здійснювався шляхом твердофазного спікання в інтервалах температур 1400–1600 °С залежно від заданого фазового складу. Контроль за повнотою перебігу синтезу здійснювався хімічними і рентгенографічними методами аналізу. Фазові склади і технологічні параметри синтезу клінкерів представлені в табл. 10.11.

Таблиця 10.11 – Фазовий склад і технологічні параметри синтезу

жаростійких і вогнетривких цементів

№	Фазовий склад, мас. %								Технологічні параметри синтезу	
	CA	C ₇ A ₃ Z	C ₂ S	SrA	CZ	SrZ	Q-фаза	MA	T _{вип.} , °C	τ, год.
1	10	20	10	–	60	–	–	–	1700	3
2	20	20	10	–	50	–	–	–	1700	3
3	20	20	20	–	40	–	–	–	1700	3
4	25	–	–	25	25	25	–	–	1500	3
5	20	–	–	20	30	30	–	–	1600	3
6	30	–	–	10	20	40	–	–	1600	3
7	25	–	–	–	–	–	25	50	1500	3
8	50	–	–	–	–	–	25	25	1400	3
9	33,3	–	–	–	–	–	33,3	33,3	1400	3

Результати фізико-механічних випробувань синтезованих цементів представлені в табл. 10.12.

Таблиця 10.12 – Фізико-механічні властивості синтезованих цементів

№	В/Ц	Терміни тужавіння, год.		Границя міцності на стиск, МПа			
		початок	кінець	1 доба	2 доби	7 діб	28 діб
1	0,25	1,62	2,48	–	22	42	56
2	0,25	1,08	1,62	–	29	65	75
3	0,27	1,10	1,64	–	18	35	47
4	0,33	0,52	2,56	26	33	45	65
5	0,35	0,52	3,85	19	30	42	56
6	0,19	0,48	4,00	67	74	82	88
7	0,28	0,35	1,80	38	50	65	62
8	0,31	0,39	1,48	30	43	50	60
9	0,35	0,75	1,98	40	48	55	80

Як видно з представлених результатів отримані цементи відносяться до гідравлічних в'язучих матеріалів. Цементи характеризуються

водоцементним відношенням 0,19–0,35; термінами тужавіння: початок – 0,35–1,62 год; кінець – 1,62–3,85 год; границею міцності на стиск після 2 діб тверднення в нормальних умовах – до 74 МПа, після 28 діб тверднення – до 88 МПа. Розроблені цементи є високоміцними, швидкотверднучими, швидкотужавіючими в’яжучими матеріалами. Ці показники і визначають їх ефективність і технологічність в порівнянні з жаростійкими цементами, які існують у теперішній час.

10.6. Вогнетривкі барійвмісні в’яжучі матеріали

Як вихідні компоненти сировинної суміші використовувалися вуглекислий барій, технічний глинозем, піритні недогарки, а також діоксид цирконію. Синтез сировинної суміші здійснювався при температурі 1500 °С з ізотермічною витримкою протягом 3 годин. Хімічний склад клінкеру і результати фізико-механічних випробувань зразків барійвмісних цементів, виготовлених з тіста (1:0) нормальної густини представлені в табл. 10.13.

Таблиця 10.13 – Хімічний склад клінкеру та фізико-механічні властивості барійвмісного цементу з підвищеною вогнетривкістю

Хімічний склад, мас. %					В/Ц	Терміни тужавіння, год-хв		Границя міцності на стиск, МПа, у віці, доба			Вогнетривкість, °С
BaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂		початок	кінець	3	7	28	
65,4	5,1	2,0	5,2	22,3	0,13	0–50	1–20	29,0	36,0	49,0	1830
66,9	10,30	2,0	5,2	15,6	0,13	0–45	1–10	48,0	51,0	53,0	1760
63,7	17,2	4,0	1,7	13,4	0,12	1–15	1–40	45,0	50,0	56,0	1680
62,0	5,1	8,0	2,6	22,3	0,12	1–20	1–50	29,0	46,0	57,0	1870

Фазовий склад клінкеру представлений основними мінералами Ba₂SiO₄, BaAl₂O₄, Ba₂Fe₂O₅ і BaZrO₃. Розроблені барійвмісні цементи

характеризуються вогнетривкістю понад 1600 °С (залежно від фазового складу), міцністю на стиск у віці 28 діб тверднення 50–60 МПа, низьким водоцементним співвідношенням і швидким тужавінням.

Максимальні втрати механічної міцності при нагріванні до 1200 °С досягають 14 % в інтервалі температур 300–800 °С, що вигідно відрізняє їх від захисних матеріалів, які використовуються в даний час.

Порівняно низькі втрати міцності при нагріванні у барійвмісних цементів, на нашу думку, можна пояснити тим, що вода в досліджуваній структурі цементного каменя носить характер цеоліту і видаляється ступінчасто в широкому інтервалі температур.

10.7. Матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання

В даний час широке використання електроенергії призвело до підвищеного електромагнітного фону. Вважається, що цей фон налічує три складові: іонізуюче електромагнітне випромінювання (радіація), неіонізуюче електромагнітне випромінювання (на частотах нижче 3000 ГГц) та біоенергоінформаційне електромагнітне випромінювання (випромінювання живих організмів). Електромагнітна хвиля є періодичною зміною у просторі та в часі електричного та магнітного полів, що поширюються від джерела електромагнітних коливань. Поширення електромагнітних хвиль відбувається у певній послідовності згідно із законами симетрії, що може спричинити накладання хвиль і тим самим посилення їхнього впливу.

До основних електромагнітних параметрів речовини можна віднести: питомий опір (провідність), діелектричну проникність, тангенс кута діелектричних втрат, магнітну проникність, які є визначальними під час проходження електромагнітної хвилі через речовину. Від цих параметрів

залежить коефіцієнт загасання електромагнітної хвилі.

До недоліків існуючих стандартів можна віднести те, що вони розроблялися для промисловості, але не враховують норми опромінення людини в домашніх умовах, які значно зросли у зв'язку з використанням великої кількості побутових приладів.

Усі матеріали з погляду їх електричних властивостей поділяються на провідники, напівпровідники та діелектрики, та характеризуються такими діапазонами значень питомого електричного опору: провідники – 10^{-8} – 10^{-5} Ом·м; напівпровідники – 10^{-5} – 10^8 Ом·м; діелектрики – 10^8 – 10^{16} Ом·м.

Усі матеріали щодо магнітних характеристик поділяються на:

- діамагнетики – речовини з відносною магнітною проникністю менше одиниці і залежною від напруженості зовнішнього магнітного поля (мідь, цинк, золото та інш.);

- парамагнетики – речовини з відносною магнітною проникністю більше одиниці, яка залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля (кисень, алюміній, платина та інш.);

- феромагнетики – речовини, у яких відносна магнітна проникність значно більше одиниці і залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля (залізо, нікель, кобальт та їх сплави та інш.). У свою чергу вони поділяються на: магнітотверді матеріали, магнітом'які матеріали для низьких частот і магнітом'які височастотні феромагнетики (магнітодіелектрики та ферити).

За типом фізичних механізмів, що забезпечують захисні властивості від дії електромагнітного випромінювання (ЕМВ), всі матеріали можна умовно розділити на три групи: відбиваючі, поглинаючі та комбіновані. Найбільш перспективними матеріалами для створення покриттів, що захищають від дії електромагнітних випромінювань є ферити, внаслідок того, що вони мають невелике значення магнітної проникності при низьких частотах.

Відома напівпровідникова керамічна маса, яку можна використовувати для виготовлення керамічних плиток спеціального призначення із захисними властивостями від електромагнітного випромінювання. Недоліком маси є значно високе значення питомого об'ємного опору (10^5 – 10^6 Ом·м) та низькі показники температурного коефіцієнта лінійного розширення ($6,0$ – $6,4 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹).

Для виготовлення керамічних облицювальних плиток пропонується електропровідна керамічна маса, що містить у своєму складі графіт марки ГЕ-1, алюміній металевий і силіцій металевий. Дані добавки знижують питомий об'ємний опір до $3,5$ – $2,2 \cdot 10^2$ Ом·м, що дозволяє використовувати плитки для захисту від електромагнітного випромінювання.

Для виготовлення облицювальних плиток заявлена керамічна маса, що містить карбід кремнію М55С, що дозволило підвищити показники коефіцієнту екранування електромагнітних випромінювань (10^{-27} дБ у діапазоні частот 50 Гц– $1,2$ ТГц).

Запропоновано магнітне напівпровідникове покриття, в якому як діелектрична матриця використовувалася склофритта (70 – 80 мас.%) з показником в'язкості розплаву $\lg \eta$ $3,0$ – $3,6$ при температурі термообробки 960 – 1060 °С відповідно. Як магнітний наповнювач запропоновано попередньо синтезований з чистих оксидів ферит кобальту.

Запропоноване феромагнітне склокристалічне покриття має відносну магнітну проникність $5,16$ – $5,21$ при частоті 1 кГц, що дозволяє використовувати його як матеріал для захисту від електромагнітного випромінювання.

Вивчено захисні властивості від ЕМВ композиційної кераміки з добавкою карбиду кремнію в діапазоні частот 50 Гц– 1200 МГц. Встановлено, що використання розробленої електропровідної кераміки зменшує дію електромагнітних випромінювань на 20 дБ.

Для захисту від ЕМВ радіочастотного діапазону у будівельних конструкціях запропоновано використовувати спеціальні будівельні матеріали на основі шунгіту. У поєднанні з магнезитом як в'язучого шунгітові наповнювачі надають композиційним матеріалам доволі високу електропровідність, що і визначає здатність до екранування.

Розглянуто технологічні аспекти створення нових радіопоглинаючих матеріалів з урахуванням технічних вимог, що до них висуваються. Досліджено особливості різних конструкцій багат шарових радіопоглинаючих матеріалів на основі трьох типів дифракційних решіток, що забезпечують зниження відбиття радіохвиль за рахунок їх поглинання, розсіювання та інтерференції. Як активний використаний композиційний матеріал у складі вуглецьграфітової тканини та полімерного зв'язуючого .

Показано, що введення пористих наповнювачів у композити на основі цементу сприяє підвищенню їхньої здатності до поглинання ЕМВ. Вказується, що на адсорбційні характеристики впливають ступінь наповнення та геометрична форма зерен наповнювача, а також властивості цементу. Найменшу величину втрат відбиття 22 дБ при частоті 5,6 ГГц показали зразки з додаванням 50 об.% нанополістиролу.

З метою створення поглинаючих ЕМВ матеріалів вивчено властивості цементних композитів, армованих короткими (6 мм) вуглецевими волокнами, вміст яких становив 0,2–1,0 %. Здатність до відбиття в діапазоні частот 4–8 ГГц та 8–18 ГГц вивчалася у дослідницькій лабораторії ВМС. Для низького діапазону частот всі зразки показали здатність до відбиття 10 дБ, переважним механізмом стало поглинання ЕМВ. Для високочастотного діапазону при вмісті вуглецевих волокон > 0,6 % здатність до відбиття була вище 10 дБ. Найкращі досягнуті результати: 15,1 дБ при вмісті вуглецевих волокон 0,6 % у низькочастотному діапазоні та 19,3 дБ при вмісті вуглецевих волокон 0,4 % у високочастотному діапазоні.

З вищевикладеного видно, що всі матеріали, які використовуються як захист від електромагнітних випромінювань, мають свої переваги та недоліки. Існуючі композиції мають хороші захисні властивості, однак є дорогими, досить складними у виготовленні. У зв'язку з цим, перспективним є створення матеріалів, що мають комплекс необхідних фізико-механічних та захисних властивостей. Дане поєднання властивостей може бути забезпечене за рахунок варіювання фазового складу стабільних сполук та фаз системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

РОЗДІЛ 11.

ВОГНЕТРИВКІ КАЛЬЦІЙВМІСНІ ЦЕМЕНТИ

У теперішній час велика увага приділяється створенню нових видів і складів жаростійких цементів, що мають високу міцність, вогнетривкість, можливість експлуатації у високотемпературних режимах.

До найбільш повно і глибоко вивчених жаростійких і вогнетривких в'язучих відноситься глиноземний цемент, який виробляється в промисловості і застосовується для виготовлення вогнетривких бетонів нормального тверднення. Були отримані та досліджені нові високоглиноземисті цементи: цемент, багатий на діалюмінат кальцію, глиноземистий цемент з добавкою активного глинозему та цемент з високоглиноземистих шлаків алюмотермічного виробництва ферохрому та ферротитану.

Основною складовою цементу, багатого на діалюмінат кальцію є фаза CaAl_4O_7 , крім того, до його складу входить моноалюмінат кальцію CaAl_2O_4 (до 20 мас. %), а також у незначній кількості гексаалюмінат кальцію $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ і корунд. Фази CaAl_4O_7 і CaAl_2O_4 характеризуються високими температурами плавлення і визначають гідравлічні властивості цементу, тоді як наявність у цементі $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ і корунду позитивно впливає на його вогнетривкість, але негативно позначається на гідравлічній активності. Найбільш поширеним методом одержання клінкеру високоглиноземного цементу є метод спікання сировинної суміші (температура 1450–1500 °C).

Хімічний та мінералогічний склад глиноземистого цементу з добавкою активного глинозему (γ -форма) визначається відношенням вихідних компонентів глиноземного цементу та глинозему. Промисловий глиноземний цемент залежно від способу його виробництва та хімічного складу сировини складається в основному з CaAl_2O_4 (45–70 мас. %),

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (5–20 мас. %), Ca_2SiO_4 та $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (10–20 мас. %), а також залізовмісних мінералів (до 10 мас. %). Використаний як добавка активний глинозем складається, головним чином, з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 80 мас. %) та беміту (до 10 мас. %), гідраргіліту та інших домішок (до 10 мас. %). Встановлено, що добавка глинозему, незалежно від його форми, знижує міцність глиноземистого цементу, що твердне в нормальних умовах, однак, в умовах автоклавного тверднення всі форми глинозему, за винятком глинозему гідрату, сприяють підвищенню міцності глиноземного цементу.

Було синтезовано високоглиноземні цементи на основі шлаків, отриманих при виплавці алюмотермічним способом феротитану і безвуглецевого ферохрому. Шлаки, внаслідок металевого алюмінію, що вводиться в шихту для відновлення металу, містять велику кількість глинозему. Проте, хімічний склад шлаків, отже, і цементів нестабільний і коливається у межах. Основними мінералами, що входять до складу цементу, є моноалюмінат кальцію, що визначає його гідравлічні властивості, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ і шпінель, що містить хром. Кількісний склад мінералів знаходиться в межах, мас. %: MgAl_2O_4 – 40–55, CaAl_2O_4 – 10–15, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ до 40. У мінералогічному відношенні шлак, отриманий під час виробництва ферротитану, містить діалюмінат кальцію до 60 мас. %, шестиалюмінат кальцію 10–15 мас. %, шпінель до 10 мас. % та TiO_2 - до 3 мас. % (присутній у вигляді евтектичних зростків у діалюмінаті кальцію).

Недоліком глиноземних цементів є подальше падіння їх міцності, порівняно з первинною, що спричинено наявністю деструктивних явищ, що виникають у процесі гідратації та формування структури цементного каменю. Обмежений обсяг виробництва глиноземистого цементу нині пояснюється тим, що випал клінкеру утруднений, з одного боку, вузьким інтервалом спікання, з іншого – високими температурами плавлення алюмініатів кальцію.

Як цементи вищої вогнетривкості застосовуються цементи, що

містять цирконій, які призначені для виробництва бетонів вогнетривкістю понад 2000 °С. До цих цементів відносяться алюмоцирконобарієвий, алюмоцирконокремнеземобарієвий, алюмоцирконокальцієвий та алюмоцирконостронцієвий.

Алюмоцирконобарієвий цемент – повітряне в'язуче, алюмоцирконокальцієвий та алюмоцирконостронцієвий цементи – гідравлічні в'язучі. Для всіх цих в'язучих характерно те, що цирконати кальцію, стронцію, барію, не мають самостійно в'язучих властивостей, у поєднанні з відповідними алюмінатами кальцію, стронцію та барію утворюють при взаємодії з водою гідроалюмінати з підвищеною концентрацією лужноземельного оксиду, які забезпечують більш високу міцність. А зменшення вмісту кристалізаційної води знижує здатність розміцнюватися при нагріванні, до того ж дегідратація цих гідроалюмінатів відбувається у ширшому інтервалі температур. Присутній у продуктах гідратації гелеподібний гідроксид цирконію з часом (при зневодненні) перетворюється на кристалічний, що також сприяє зростанню міцності цементного каменю.

Відмінною особливістю цементів, що містять цирконати, є те, що клінкер цих цементів випалюється при підвищеній температурі (від 1500 °С і вище), що пов'язано з великими енерговитратами. У зв'язку з тим, що до вихідних сировинних матеріалів висуваються підвищені вимоги щодо вмісту в них домішок, які несприятливо впливають на якість клінкеру, що синтезується, важливе значення має більш повне використання сировинної бази України. Оскільки як вихідний цирконійвмісний компонент застосовується оксид цирконію, який одержують зі збагаченого цирконового концентрату, раціональнішим видається застосування циркону, який недостатньо використовується для отримання вогнетривких матеріалів через те, що містить до 40 мас. % оксиду кремнію.

До в'язучих матеріалів вищої вогнетривкості відносяться також

цементи, мінералогічний склад яких характеризується наявністю шпінелі і алюмінатів лужноземельних елементів. Залежно від складу шпінелі цементи поділяються на два види: цемент на основі алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$ та цемент, що містить хромомагнезійну шпінель $MgCr_2O_4$. Цементи, що включають алюмінати барію, є повітряними в'язучими, цементи, отримані на основі алюмінатів кальцію та стронцію, належать до гідравлічних в'язучих. Технологія виробництва цементів, що містять шпінель, аналогічна технології отримання цирконійвмісних цементів. Вогнетривкість таких цементів нижче, ніж цирконійвмісних, крім того, присутність в даних в'язучих матеріалах токсичного хрому, робить їх виробництво та використання екологічно несприятливими.

В даний час вогнетривкі цементи застосовуються як в'язуче для різних неформованих вогнетривів – набивних і торкрет-мас, мертелів, вогнетривких бетонів, екзотермічних сумішей і обмазок, використання яких розширюється з року в рік як в нашій країні, так і за кордоном. У розвинених країнах світу (європейських державах, США, Японії) продовжується збільшення частки неформованих вогнетривких матеріалів у загальному обсязі вогнетривів, що використовуються паралельно зі зменшенням виробництва формованих вогнетривів.

Така популярність безвипальних вогнетривів пояснюється тим, що футерівки, виготовлені з набивних і бетонних мас, характеризуються низкою переваг у порівнянні з футерівками з окремих вогнетривів: усувається трудомістка, а також дороговартісна операція випалу виробів, є можливість отримання монолітної футерівки складної конфігурації, яку найчастіше важко виготовити з випалених вогнетривів, окрім того, при ручній кладці окремих вогнетривів потрібні висококваліфіковані, а тому високооплачувані фахівці, а використання монолітного футерування дозволяє механізувати, прискорити цей процес, і тим самим скоротити витрати. Футерування з дрібноштучних вогнетривів має низьку

термостійкість, таке футерування вимагає постійного поточного ремонту, що призводить до додаткових експлуатаційних витрат. Термостійкість безвипальних вогнетривів у ряді випадків вища, ніж випалених виробів з тих самих матеріалів, що підвищує надійність і довговічність роботи високотемпературних агрегатів.

Підвищена термостійкість футерівок з набивних та бетонних мас пояснюється тим, що такі футерівки, зазвичай, працюють в агрегатах з однобічним нагріванням, тому прогрівання та спікання маси йде на обмежену товщину. Таким чином, спікання та пов'язана з цим усадка призводять до появи тріщин, які поширюються на невелику обмежену глибину і гасяться у неспеченому шарі футерування.

Механічна міцність вогнетривів з набивних мас і бетонів забезпечується введенням до них різних мінеральних або органічних зв'язок, тому властивості безвипальних вогнетривів визначаються, перш за все, типом застосованих в'язучих матеріалів. У теперішній час розроблені та знайшли застосування наступні види зв'язок для жаростійких і вогнетривких бетонів: глиноземний цемент, рідке скло, фосфатні зв'язки, цементи на основі шпінелідних сполук.

Бетони на зв'язці з рідкого скла застосовуються при температурах, що не перевищують 1100 °С. Бетони на рідкому склі навіть після тверднення можуть розмочуватися водою, у зв'язку з чим необхідно запобігати тривалій дії на них води та пари.

Бетони на основі фосфатних зв'язок мають високу механічну міцність, яка різко знижується при нагріванні в інтервалі температур 1100–1300 °С. Одним із недоліків вогнетривких виробів на фосфатній зв'язці є необхідність тривалої температурної обробки в процесі їх виготовлення, крім того, висока вартість, дефіцитність фосфатних зв'язок та шкідливий вплив на людину при виробництві таких бетонів роблять проблематичною можливість широкомасштабного використання таких матеріалів.

Вогнетривкі бетони на глиноземному та високоглиноземному

цементях складають найширший за асортиментом та властивостями клас неформованих вогнетривких матеріалів.

Застосування глиноземного цементу дозволяє значно підвищити температуру служби вогнетривких бетонів. Тверднення бетону на такому цементі повинно відбуватися у вологих умовах протягом не менше ніж доби. При цьому температура бетону в процесі тверднення не повинна перевищувати 25 °С, у іншому випадку відбувається різке падіння механічної міцності або руйнування виробів. Тому не рекомендується застосовувати глиноземний цемент для масивних бетонних споруд без створення спеціальних умов для примусового відведення тепла.

Застосування високоглиноземного цементу як в'язучого дозволяє ще більше підвищити температурну границю використання вогнетривких бетонів. Високоглиноземний цемент, на відміну від глиноземного, менш чутливий до нагрівання, що також слід віднести до його позитивних якостей. Однак високий вміст дефіцитного для сировинної бази України глинозему (до 15 мас. %) в цих цементах робить занадто дорогим їх застосування для широкомасштабного виробництва вогнетривких бетонів на їх основі, тому у вітчизняній промисловості налагоджено випуск високоглиноземного цементу лише у вигляді дослідних партій.

При отриманні високовогнетривких бетонних мас на алюмоцирконобарієвому, алюмоцирконокальцієвому, алюмоцирконостронцієвому цементах як заповнювачі використовуються, відповідно, цирконат барію, цирконат кальцію і цирконат стронцію, які отримують при випалі. Розроблено бетони на цирконійвмісних цементах з заповнювачем з діоксиду цирконію, які через високу вартість в'язуючого і заповнювача є дорогими для їх масового застосування як вогнетривких матеріалів при виготовленні футерівок.

Жаростійкі бетони на основі цементів, що містять цирконій, відрізняються високою вогнетривкістю, лугостійкістю і стійкістю до впливу шлакових і силікатних розплавів, а також до агресивних середовищ, що містять СО і ненасичені вуглеводні.

РОЗДІЛ 12.

ШЛАКОЛУЖНІ В'ЯЖУЧІ

Теоретичним обґрунтуванням можливості отримання та використання у будівництві бетонів на основі сполук лужних металів слугували відомості з геології щодо умов виникнення осадових та метаморфічних силікатних гірських порід та речовинний склад основних породоутворюючих мінералів.

На підставі геологічних даних можна констатувати, що в земній корі широко представлені водні та безводні силікати кальцію, натрію та калію, а також натрієво-кальцієві, калієво-кальцієві та натрієво-калієво-кальцієві мінеральні утворення, стійкі до впливу атмосферних агентів, у яких вміст лужних оксидів змінюється.

Деякі з процесів утворення осадових каменеподібних порід відбуваються при підвищених температурах і тисках, близьких до тих, що мають місце при виготовленні будівельних матеріалів гідратаційного тверднення, і, отже, можуть бути змодельовані в будівельній індустрії.

Наприклад, можливість виникнення тих чи інших цеолітів залежить від хімічного складу гідротермальних розчинів. Аналіз відомостей щодо осадоутворення свідчить про те, що хімічне вивітрювання лужних та лужно-лужноземельних алюмосилікатних гірських порід під дією лужних розчинів призводить до зміни їх хімічного та речовинного складу. При цьому найхарактернішим процесом розпаду є серицитизація (заміщення), тобто перетворення безводних алюмосилікатів на водні лужні алюмосилікати. По суті, цей процес не відрізняється від процесу гідратації мінералів портландцементного клінкеру і можна припустити, що він матиме місце і при твердінні лужних і лужно-лужноземельних в'язучих систем, різновидом яких є шлаколужні цементі.

У зоні вивітрювання найбільшу рухливість серед елементів мають кальцій, потім натрій, магній і калій. У такій послідовності змінюється стійкість безводних мінералів на основі цих елементів у зоні вивітрювання. Узагальнюючи результати досліджень, можна констатувати, що в земній корі та на її поверхні відбуваються безперервні стадійні процеси конденсації та диспергації силікатних речовин, що супроводжуються взаємними перетвореннями водних та безводних мінеральних систем, які відбуваються здебільшого за участю лужних та лужноземельних оксидів і дуже подібні до процесів гідратації та тверднення в'язучих матеріалів, які призводять до синтезу каменеподібних утворень. Це є передумовою для синтезу аналогів природних водних натрієво-калієво-кальцієвих мінералів шляхом гідратації лужно-лужноземельних систем, якими є шлаколужні бетони, що містять у своєму складі шлаки, інтрузивні та ефузивні гірські породи, мінерали глини, кремнію. При взаємодії таких речовин з їдкими лугами моделюються процеси формування мінералів земної кори та каменеподібних гірських порід.

12.1. Лужне середовище як основна умова гідратації в'язучих речовин

Лужне середовище, що створюється сполуками лужних та лужноземельних металів, є визначальною умовою процесів синтезу мінеральних речовин лужного та лужно-лужноземельного алюмосилікатного складу, які відіграють роль структуроутворюючих елементів при формуванні каменеподібних гірських порід.

Лужне середовище також необхідне для здійснення процесів гідратації в традиційних кальцієвих в'язучих, продукти яких пов'язують дисперсні частки бетонних сумішей в штучні конгломерати типу бетонів. В останньому випадку їх виникнення зумовлено присутністю в системі кальцію – гідроксиди, силікати та алюмінати якого дають лужну реакцію.

Особливістю шлаколужних матеріалів є наявність лужного середовища, що свідчить про певну подібність процесів затверднення аналізованих силікатних систем і дозволяє використовувати відомі дані про процеси гідратації та тверднення в'язучих речовин на основі кальцію для встановлення теоретичних передумов отримання шлаколужних матеріалів.

З цих позицій розглядаються відомі будівельні в'язучі речовини на основі кальцію: найпростіша хімічно активна в'язуча речовина – вапно – розчинна основа, яка при замішуванні водою дає лужну реакцію; вапняно-пуццолановий цемент – механічна суміш активних алюмосилікатів аморфної структури з вапном, в якому в'язучі властивості системи визначає наявність лугу; гідралічне вапно – продукт випалу мергелистих вапняків, мінералогічний склад якого представлений β - C_2S , CA , C_2F , CaO , що при розчиненні у воді обмежує виникнення лужної реакції; романцемент – продукт випалу мергелів, що за мінералогічним складом відрізняється від гідралічного вапна наявністю високоосновних алюмініатів, які при замішуванні водою відщеплюють вапно і зумовлюють створення лужного середовища; портландцемент – продукт спікання мергелів, що містить високоосновні силікати та алюмінати кальцію, які піддаються гідролізу та відщеплюють вапно, що забезпечує лужність середовища; вапняношлаковий цемент – суміш вапна з доменним гранульованим шлаком і шлакопортландцемент – суміш цементного клінкеру з цим шлаком, при твердненні яких лужне середовище виникає аналогічно тому, як воно утворюється відповідно у вапняно-пуццолановому цементі та портландцементі.

Таким чином, очевидною ознакою, що об'єднує всі перелічені в'язучі, є наявність лужного середовища, а ознакою, що диференціює їх за активністю, служить основність мінералів, що складають ці системи.

Викладене дає підстави стверджувати, що історія розвитку в'язучих речовин – це історія вдосконалення методів використання лугу – гідроксиду кальцію. Основною ознакою наявності в'язучих властивостей у мінеральних речовин є їх здатність при контакті з водою створювати лужне середовище з доволі високим рН, що забезпечує гідратацію в'язучої речовини.

За лужною активністю оксидів і гідроксидів лужні та лужноземельні метали можна розташувати в ряд «основності»: Cs, Rb, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg - в порядку (зліва направо) зменшення рН середовища та розчинності гідроксидів.

З ряду основності випливає, що їдкі луки є сильними основами і що на їх основі, як і на основі гідроксидів лужноземельних металів, можна отримувати гідравлічні в'язучі речовини.

12.2. В'язучі на основі сполук лужних металів

На основі сполук лужних металів отримані лужні та лужно-лужноземельні, моно- та полімінеральні, чисті та змішані гідравлічні цементи.

Лужні цементи представлені системами оксидів $R_2O - R_2O_3 - SiO_2$, $R_2O - RO - R_2O_3 - SiO_2$, де R_2O – лужні оксиди – Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O , Rb_2O ; RO – лужноземельні MgO , CaO , SrO , BaO ; R_2O_3 – амфотерні – Al_2O_3 , Fe_2O_3 тощо.

Чисті цементи – дисперсні речовини, одержані шляхом тонкого помелу скла, спеків або продуктів випалу, не доведених до спікання, зазначених оксидів, взятих у певних співвідношеннях.

Змішані цементи – суміші сполук лужних металів, що дають лужну реакцію з дисперсними речовинами, одержаними помелом скла, спеків або продуктів випалу, не доведених до спікання або речовин природного походження, в яких співвідношення між амфотерними оксидами та

кремнеземом знаходиться в межах $R_2O_3 : SiO_2 = 1 : (2-4)$, а між лужноземельними, амфотерними та кислими (кремнеземом) – $RO : R_2O_3 : SiO_2 = (2-8) : 1 : (2-6)$.

Процеси, що супроводжують їх тверднення, складні та багатогранні. Однак за своєю суттю багато в чому подібні до реакцій, що відбуваються при формуванні структури відомих кальцієвих в'язучих, що дозволяє провести між ними певну аналогію. Так, суміш гідроксиду натрію і калію з кремнеземом подібна до вапняно-кремнеземистих в'язучих, тому що процеси їх тверднення подібні. Так само, як і тверднення гідроксидів вапна, взаємодія лужних гідроксидів з кремнеземом йде в трьох напрямках, гідроксид натрію внаслідок видалення вологи кристалізується і зв'язує заповнювач кристалогідратами, взаємодіє з вуглекислою повітря за реакцією: $2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$, зв'язує гідратуючи його кремнезем за реакцією: $2NaOH + nSiO_2 = Na_2O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, утворюючи зв'язку у вигляді лужних гідросилікатів.

Аналогами вапняно-пуццоланового, а також вапняно-шлакового цементів є механічні суміші їдких лугів з активними метастабільними алюмосилікатними системами.

В результаті випалу при температурі 800–1200 °С (недоводячи до спікання) сумішей карбонатів кальцію і натрію з мінералами глини отримані гідравлічні в'язучі складу $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $R_2O \cdot 2RO \cdot Al_2O_3 \cdot (2-4)SiO_2$, що аналогічні гідравлічному вапну та романцементу. Механічна міцність таких в'язучих, замішаних водою, у природних умовах тверднення порівняно невисока – 20–35 МПа. Однак завдяки пропарюванню та автоклавуванню можливо підвищити міцність на стиск до 50 МПа та вище.

Як аналог силікатної складової портландцементу C_2S і C_3S , вміст якої в ньому перевищує 70 мас. %, може бути прийнятий (з певним ступенем наближення) силікат натрію – розчинне скло. Можна вважати, що в цьому випадку їдкий луг силікату натрію або калію діє на

гранульований шлак подібно до вапна, яке відщеплюється в процесі гідратації мінералів портландцементного клінкеру. На розчинному склі та гранульованих доменних шлаках отримані шлаколузні в'язучі марок 500–1200 і вище, аналогічні шлакопортландцементу.

Лужними аналогами портландцементу та глиноземного цементів є продукти спікання або плавлення лужних типу $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-4)SiO_2$ та лужно-лужноземельних типу $R_2O \cdot (2-4)RO \cdot Al_2O_3 \cdot (2-4)SiO_2$ сумішей алюмосилікатного складу, порошки яких, як і згадані цементи, тверднуть при замішуванні водою в природних умовах, у воді і в результаті тепловологової обробки.

Таким чином, на основі сполук лужних металів можна отримувати аналоги відомих кальцієвих цементів. Визначальною умовою прояву ними гідратаційних в'язучих властивостей є присутність лужних або лужних та лужноземельних оксидів у складі речовин, які здатні створювати у водних розчинах лужне середовище з доволі високим рН, що забезпечує гідратацію силікатної, алюмінатної та алюмосилікатної складових в'язучих речовин.

12.3. Про гідратаційну здатність сполук лужних металів

Оскільки існує певна аналогія у прояві в'язучих властивостей сполуками лужних та лужноземельних металів необхідно зупинитися на питаннях про гідратаційну здатність в'язучих матеріалів.

Характерним для лужноземельних силікатів, алюмінатів та алюмосилікатів є те, що низькоосновні мінерали практично не гідратуються, ступінь їх гідратації підвищується зі зростанням основності. Алюмінати та силікати гідратуються легше, ніж алюмосилікати. Всі вони при замішуванні водою дають лужну реакцію, при цьому рН середовища зростає в міру збільшення основності сполук. Гідратація лужноземельних в'язучих прискорюється при введенні лугів у воду замішування. Солі

лужноземельних металів та слабких кислот у водних розчинах дають лужну реакцію, а солі сильних кислот не створюють лужного середовища.

Гідратаційні властивості сполук лужних металів також залежать від речовинного складу. У зв'язку з цим умовно їх можна поділити на шість груп:

- 1) їдкі луи ROH ;
- 2) несилікатні солі слабких кислот, наприклад, R_2CO_3 , R_2SO_3 , R_2S , RF тощо;
- 3) силікатні солі типу $\text{R}_2\text{O} \cdot (0,5-4,0)\text{SiO}_2$;
- 4) алюмінієві солі типу $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;
- 5) алюмосилікатні солі складу $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$;
- 6) несилікатні солі сильних кислот: RCl , R_2SO_4 тощо.

Останні у воді не дають лужної реакції, у зв'язку з чим вони як самостійні компоненти шлаколузних в'язучих не використовуються.

12.4. Шлаколузні цементи

Шлаколузний цемент – гідравлічна в'язуча речовина, в якій алюмосилікатний компонент представлений гранульованими шлаками, а лужний – сполуками лужних металів, що дають лужну реакцію. Шлаколузний цемент одержують шляхом сумісного подрібнення гранульованого шлаку зі сполуками лужних металів або замішуванням меленого гранульованого шлаку розчинами таких сполук.

Залежно від речовинного складу алюмосилікатного компонента шлаколузні цементи поділяються на лужні – на основі безкальцієвого алюмосилікатного скла (гранульовані шлаки ТЕС, нікелевого виробництва тощо) та лужно-лужноземельні – на основі кальцієвого скла (шлаки гранульовані доменні, електромагнітні).

Шлаколузні цементи на кальцієвому склі поділяються на бездобавочні та з добавками: ефузивної (склоподібної) гірської породи або

скла штучного походження в кількості до 40 мас. %, а також глинистих мінералів у природному чи випаленому стані – до 25 мас. %.

Як склоподібні речовини в них використовують перліти, ліпарити, андезити, андезито-дацити, базальти, діабазити і т.п. або скло штучного походження: бій віконного, посудного та інших видів скла, що містять оксиди лужних та лужноземельних металів; глинисті мінерали вводять у складі каолінітових, бентонітових, гідрослюдистих, палигорскітових глин або горілих порід.

У шлаколуужних цементах найбільш широко використовують сполуки лужних металів перших трьох груп: 1) їдкі луги; 2) несилікатні солі слабких кислот: соду синтетичну кальциновану, соду кальциновану технічну (з нефелінової сировини), плав кальцинованої соди; поташ; 3) силікатні солі (розчинні стекла з силікатним модулем до 2; сполуки 4 групи – лужні алюмінати).

Дослідження шлаколуужних цементів на шлаках різного хімічного складу показали, що для їх виготовлення можуть використовуватися як основні, так і кислі шлаки за умови правильного вибору лужного компонента. Критерієм для такого вибору може бути модуль основності шлаку.

Для основних шлаків ($M_o > 1$) всіх сортів, незалежно від умов тверднення, можна застосовувати лужні компоненти будь-якої групи; для кислих – 1 сорту ($M_o = 1,0-0,9$) та 2 сорту ($M < 0,9$) – лужні компоненти 2-ої групи ефективні в умовах тепловологої обробки, а в поєднанні з їдким лугом або лужними силікатами їх можна застосовувати і при твердінні в природних умовах. Шлаколуужні цементы характеризуються такими властивостями: нормальна густина – 25–30 %, терміни тужавіння залежать від природи та кількості лужного компонента, основності шлаку, його структури, дисперсності, виду, стану добавок тощо; у середньому для в'язучих на лужних компонентах 1 та 2 груп вони коливаються: початок

тужавіння – 30 хв – 1 год; кінець 2–5 год, а на лужних компонентах 3 групи можуть змінюватися в значних межах.

Активність цементу з питомою поверхнею 300–350 кг/см² з вмістом лужного компонента у перерахунку на Na₂O – 3 мас. %, в залежності від його природи та виду шлаку при випробуванні в тісті нормальної густоти змінюється в межах 50–130 МПа, а при випробуванні в розчині 1: 3 – 40–100 МПа, і може бути підвищена шляхом збільшення тонини помелу шлаку та витрати лужного компонента.

Активність шлаколужних в'язучих з добавками ефузивних порід залежить від їх складу. Добавки перлітів, ліпаритів підвищують активність цементу, а добавки середніх та основних порід дещо знижують її або залишають у тих самих межах. Всі склоподібні добавки підвищують подрібнюваність в'язучого, а добавки, що містять лужні оксиди, наприклад перліт і ліпарит дозволяють знизити витрату лужного компонента.

При введенні в цемент глини, попередньо випаленої (горілої породи) або невивпаленої, активність його зростає.

Тривалість пропарювання впливає також на активність шлаколужних цементів. Зі збільшенням тривалості пропарювання міцність цементного тіста зростає. Пропарювання в два етапи (спочатку 6 год, а потім 12 год) значно збільшує показники міцності. Активність лужного цементу на низькомодульному розчинному склі досить висока, незалежно від основності шлаку, він інтенсивно твердне як при пропарюванні, так і в природних умовах.

Терміни тужавіння шлаколужних цементів на розчинному склі можуть регулюватися зміною щільності лужного розчину або тонкості помелу шлаку.

12.5. Цементи на синтетичному склі

Для лужно-лужноземельних цементів можна використовувати не тільки доменні гранульовані шлаки, а й склоподібні відходи інших виробництв, у тому числі термофосфорні, вагранкові шлаки, а також синтетичні стекла різних складів.

При дослідженні впливу основності синтетичних кальцієвих стекол на активність цементів і характер новоутворень, що виникають у процесі їх тверднення, встановлено, що активність цементу визначається не тільки основністю алюмосилікатного компонента, але й вмістом у ньому оксиду алюмінію. У міру зменшення його вмісту та збільшення кількості кремнезему міцність цементу знижується.

Найбільш низькою міцністю характеризуються в'язучі з добавкою СаО та гіпсового каменю; композиції, що включають гідроксид натрію і особливо метасилікат натрію, незалежно від основності скла, набувають дуже значної міцності. Для цементів на основі розчинів карбонату і метасилікату натрію 15%-ної концентрації характерне повільне тверднення в нормальних умовах. Тому міцність таких цементів у 28-добовому віці менша за міцність пропарених в'язучих. Однак через 60 діб ці показники для цементів, пропарених і тверднучих в нормальних умовах, вирівнюються. При твердінні в природних умовах вирівнювання показників міцності має місце через 30–45 діб.

Активність цементів на основному склі у нормальних умовах тверднення може бути підвищена шляхом збільшення вмісту в суміші лужного компонента, а на кислих стеклах та соді підвищується за рахунок додавання до розчину соди їдкого натру.

Продукти гідратації синтетичних в'язучих значною мірою представлені аморфною фазою, про що свідчать екзотермічні ефекти на ДТА, пов'язані з кристалізацією гідратних новоутворень у температурному

інтервалі 300–400 °С – мінеральних речовин, що містять як цеолітну, так і кристалізаційну воду.

Після пропарювання та після 28-добового тверднення в нормальних умовах зафіксовано присутність низькоосновних гідросилікатів кальцію. Пропарювання протягом 500 годин призводить до кристалізації цеолітів змішаного натрієво-кальцієвого складу, фошагіту та анальциму.

Темп кристалізації новоутворень у цементі при твердінні в нормальних умовах уповільнений порівняно з пропарюванням. Формування цеолітоподібних продуктів відзначено через два роки тільки в композиціях на метасилікаті натрію. Це свідчить про те, що і при твердінні в нормальних умовах так само, як і в результаті пропарювання, кристалізуються лужні алюмосилікати, проте цей процес більш тривалий. При твердінні в нормальних умовах процеси кристалізації таких цементів можуть бути прискорені за рахунок підвищення лужності середовища, що досягається збільшенням вмісту в суміші лужного компонента. Зокрема, підвищення концентрації розчину гідроксиду та метасилікату натрію до 30 % при твердненні в нормальних умовах вже через 3–4 місяці призводить до кристалізації лужних алюмосилікатів.

Факт кристалізації в цементному камені, поряд з низькоосновними кальцієвими гідросилікатами гідратів лужного алюмосилікатного складу, свідчить про те, що їдкі луги є не активізаторами тверднення, а компонентами в'язучого.

Гранульовані доменні та термофосфорні шлаки дещо відрізняються від синтетичних стекол, зокрема, тим, що містять у своєму складі невелику кількість оксиду заліза, магнію, титану та інш., та подібні до них за вмістом оксидів кальцію та алюмінію.

Ця відмінність накладає відбиток і на фазовий склад структуроутворюючих елементів у таких в'язучих системах і виражається в різному характері лужних гідратних новоутворень, що виникають при

гідратації шлаколузних цементів і синтетичних стекол, у той час як низькоосновні гідросилікати кальцію, що переважають у таких продуктах, зберігають свою повну аналогію. Активність шлаколузного цементу на лужних силікатах так само, як і на карбонаті натрію, підвищується зі зростанням основності шлаку. Така ж тенденція відзначається і у синтетичному склі.

12.6. Взаємодія сполук лужних металів із силікатами

Їдкі луги більш активно реагують зі склоподібними речовинами, ніж з їх кристалічними аналогами, при цьому розчинність в них силікатних речовин зменшується в міру ускладнення складу, однокомпонентне кварцове скло розчиняється майже повністю, меншу розчинність мають трикомпонентне скло, мінімальна розчинність характерна для багатокомпонентного кальцієвого скла, представленого кислими та основними гранульованими шлаками.

Скло нефелінового складу, що містить більшу кількість, ніж альбіт, ортоклаз і анортит, лужних оксидів, активно гідратується лугом, проте менш розчинне в ньому.

Лужні алюмосилікати, що практично не розчиняються у воді, легко гідратуються лужними розчинами, і розчинність їх у їдких лугах визначається в основному не природою лужного катіону, а співвідношенням між оксидом алюмінію та кремнезему. Особливо значне збільшення маси гідратів, які виникають, спостерігається при обробці лугом анортитового скла і доменних шлаків, що пояснюється присутністю в них оксиду кальцію, який зменшує винос кремнезему лужним розчином. Цим зумовлена їх взаємодія з розчином карбонату натрію, з яким безкальцієві утворення практично не реагують.

За ступенем взаємодії з лугами силікатні речовини можна розділити на три групи:

1) активно взаємодіючі – силікатні сполуки, які перебувають у мутабільному та метастабільному станах, у тому числі й склоподібному;

2) менш активно взаємодіючі – кристалічні водні алюмосилікати – глинисті мінерали;

3) слабо взаємодіючі – кристалічні стабільні структури – безводні алюмосилікати та кремнезем.

Взаємодія силікатів всіх трьох груп з їдкими лугами має місце не тільки в умовах пропарювання, але й у нормальних умовах. Даний факт пояснюється тим, що їдкі луги, що виникають у в'язучому, в умовах виробництва будівельних бетонів не тільки здатні гідратувати склоподібні алюмосилікатні речовини шлаків, а також взаємодіяти з мінералами глини і склоподібними силікатними речовинами добавок, а також з кристалічними утвореннями великих і дрібних заповнювачів. Ступінь цієї взаємодії, а отже, її вплив на синтез властивостей в'язучого та бетону визначаються природою в'язучого, фізичним станом та дисперсністю силікатів.

12.7. Вплив продуктів взаємодії лугів зі склоподібними алюмосилікатами на активність шлаколузних цементів

Підвищена активність алюмосилікатного скла при взаємодії з лугами відкриває можливість регулювання міцності шлаколузних цементів і бетонів за рахунок введення їх у такі системи як у меленому (компонент в'язучого), так і дробленому (заповнювач) стані.

Ступінь гідратації речовини складу нефеліну залежить від стану її структури. При взаємодії з водою проявляється активність спеку нефелінового складу, отриманого з оксидів при температурі 1300 °С, проте при пропарюванні процес його гідратації проходить слабо, тоді як спек, отриманий при температурі 1450 °С гідратується в цих умовах досить активно, твердіє і в нормальних умовах, набуваючи значної міцності.

Натрієво-кальцієве силікатне скло гідратується як водою, так і лужними розчинами, проте після водного зберігання міцність цементу знижується. Натрієво-кальцієве алюмосилікатне скло водою гідратується слабо, а розчином карбонату натрію – тільки при автоклавній обробці. Водостійкість новоутворень, що виникають при взаємодії останнього з лугом, вища, ніж продуктів гідратації силікатного скла. Лужне натрієво-кальцієве скло гідратується водою, в результаті виникають водостійкі гідратні новоутворення.

Якщо прийняти, за аналогією зі шлаками, модуль основності M_o дослідженого скла як відношення лужного оксиду до суми кремнезему та оксиду алюмінію, а модуль активності M_a – як відношення оксиду алюмінію до кремнезему, можна зробити висновок, що умови гідратації алюмосилікатного скла, як і стійкість новоутворень на його основі, до дії води визначаються модулем активності та основності скла.

Натрієве скло з $M_o < 0,14$ водою гідратується слабо навіть в умовах автоклавної обробки, а при $M_o = 0,21$ – гідратується при пропарюванні; процес гідратації скла з $M_o > 0,27$ здійснюється в нормальних умовах тверднення. Гідроксидом та метасилікатом натрію гідратуються всі види скла; продукти їх тверднення набувають водостійкості у випадку, якщо $M_a = 0,50 - 0,85$, тобто. при співвідношенні $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : (2-4)$.

Результати дослідження скла і спеків лужного складу дають підставу стверджувати, що сполуки лужних металів поряд із сполуками лужноземельних металів виявляють здатність до гідратаційного тверднення, а ті з них, в яких співвідношення між лужним оксидом і сумою оксидів кремнію і алюмінію $> 0,27$, виявляють в'язучі властивості. Такі ж властивості виявляють і стекла, що містять сполуки лужних та лужноземельних металів.

12.8. Фізико-хімічні уявлення про механізм процесів гідратації та структуроутворення в шлаколузних в'язучих

Характерною відмінністю їдких лугів, лужних силікатів та алюмінатів – основи лужних та лужно-лужноземельних цементів від аналогічних кальцієвих сполук є їхня порівнянно велика розчинність.

Динаміка процесів конденсації лужних та лужно-лужноземельних алюмосилікатних дисперсних систем у водостійкі утворення може бути пояснена з погляду електростатичних властивостей колоїдів, що містять у своєму складі гідроксиди лужних та лужноземельних металів, а також оксиди, що мають кислотні та амфотерні властивості. Так, зокрема, гідрозолі кремнієвої кислоти несуть негативний заряд; гідрозолі багатовалентних металів, у тому числі заліза, алюмінію та хрому, заряджені позитивно. Вони можуть коагулювати гідрозолі кремнекислоти, оскільки гідрозолі протилежних зарядів нейтралізують один одного або зменшують заряд до меж, при яких частинки їх агрегують. Водостійкі продукти, що виникли в результаті агрегування гідрозолів, представляють їх скоагульовані суміші – гелі. Гелеподібні частинки адсорбують лужні іони, присутність яких, зрештою, призводить до синтезу лужних сполук, у тому числі кристалічної структури. Особливо сильну коагулюючу дію на лужні гідрозолі кремнієвої кислоти здійснюють катіони алюмінію, в результаті легко синтезуються практично нерозчинні новоутворення, у вигляді чотирьохкомпонентних систем $R_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.

Гідроксиди лужноземельних металів (кальцію, стронцію, барію) також коагулюють лужні кремне- і алюмосолі, утворюючи при цьому гелі, які містять у своєму складі оксиди лужноземельних та лужних металів, що призводить до синтезу п'ятикомпонентних систем $R_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.

Обидві зазначені вище системи виявляють гідравлічні в'язучі властивості.

Детальні дослідження процесів гідратації кремнієвої кислоти та гідроксидів амфотерних металів лужними гідроксидами або їх сумішами з лужноземельними дозволили встановити, що при цьому виникає ціла низка в'язучих систем, продукти гідратації яких виникають у вигляді розчинних у воді $R_2O - Al_2O_3 - H_2O$; $R_2O - SiO_2 - H_2O$, погано розчинних $R_2O - RO - Al_2O_3 - H_2O$, $R_2O - RO - SiO_2 - H_2O$, малорозчинних $R_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ і практично нерозчинних $R_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ лужних гідратів, а також у вигляді малорозчинних лужноземельних низькоосновних гідросилікатів $RO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, а іноді й практично нерозчинних гідроалюмосилікатів $RO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (R_2O : Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O ; RO : CaO , SrO , BaO).

Гідратація обов'язкова, але не достатня умова прояву сумішами, що містять сполуки лужних металів, гідралічних в'язучих властивостей. Другою умовою, що визначає такі властивості, є присутність у складі продуктів гідратації катіонів амфотерних металів, здатних зв'язувати лужний гідрозоль кремнієвої кислоти, що виникає в процесі гідратації.

В кінцевому рахунку в'язучі на основі сполук лужних металів повинні містити поряд з лужними оксидами і оксиди, що мають амфотерні та кислі властивості. У лужно-лужноземельних в'язучих поряд з зазначеними оксидами містяться лужноземельні оксиди, силікати або алюмосилікати яких утворюють з лужними алюмосилікатами тверді кристалічні розчини.

12.9. Процеси гідратації

У загальному випадку шлаколужні цементи представлені основною системою – гранульованим шлаком – лужним компонентом, та допоміжною системою – їдким лугом, що виникає при взаємодії компонентів основної системи – лужних алюмосилікатів, глинистих мінералів, кремнезему активних мінеральних добавок або заповнювачів.

Незважаючи на присутність у в'язучому добре розчинних лужних сполук – соди, поташу, розчинних стекол, і, зрештою, їдких лугів – модель його гідратації тільки через розчинення нереальна. Звісно ж, що вирішальне значення в цьому процесі має гідратація силікатної речовини не розчиненням, а шляхом утворення гідрогелів, яка, залежно від основності силікату, може розвиватися двома шляхами.

У першому випадку при замішуванні водою високоосновні лужні алюмосилікати типу нефеліну частково відщеплюють лужні оксиди, які переходячи в розчин, підвищують його реакційну здатність. Їдкий луг, що виникає при цьому в системі, частково розчиняє алюмосилікатну речовину. Однак цей процес не має вирішального впливу на тверднення в'язучого. Лужність середовища, що виникає при цьому, є непрямою характеристикою гідравлічності лужного алюмосилікату. Основний процес приєднання води в безводній системі відбувається без її розчинення. Молекули або міцели лужної алюмосилікатної речовини приєднують воду, в результаті змінюється їх хімічний склад і збільшується об'єм твердої фази. Це призводить до руйнування структури безводної речовини, до його диспергації. Гідрати, що виникають, покриваються однозарядними водними плівками. Однозарядність поверхні колоїдних частинок і подальше поглиблення процесу гідратації, що супроводжується збільшенням об'єму гелеподібної фази, призводять до виникнення тиску в системі гідратних новоутворень, що відтягує надмірну воду і зближує аморфні частинки гідратів на відстані, при яких проявляються властиві їм у цьому стані сили. При цьому частки конденсуються в міцели, зв'язуючи одна одну та заповнювач. Це, зрештою, призводить до конденсації дисперсії, представленої зернами цементу, заповнювача та води у водостійке камнеподібне тіло. Відтянута вода гідратує нові порції безводної речовини, що призводить до подальшого зростання об'єму гідратної фази і появи кристалічного зростка в результаті ущільнення

гелеподібних часток. Подальші фізичні процеси, що повільно розвиваються, пов'язані зі стабілізацією кристалічної структури новоутворень, призводять до поступового підвищення міцності каменю. Замішування лужними розчинами системи, що містить високоосновні алюмосилікати, інтенсифікує описаний процес.

Другий випадок має місце за наявності низькоосновних лужних або зовсім безлужних алюмосилікатів. Самостійно, водою вони не гідратуються: сполуки лужних металів у вигляді їдких лугів та лужних силікатів у цьому випадку вводяться ззовні. Процеси гідратації та тверднення у даному випадку принципово не відрізняються від описаних, за винятком процесу виникнення лужного середовища. Луги у вигляді висококонцентрованих розчинів гідратують алюмокремнієву речовину.

Оскільки лужні метали мають невисоку енергію гідратації, їх більш доцільно, хоча б частково, вводити у в'язуче у вигляді легкорозчинних несилікатних сполук, що дають лужну реакцію. Описані процеси мають місце і в допоміжній системі в'язучого.

В основній системі в'язучого при взаємодії кальцієвого алюмосилікатного скла з їдкими лугами катіони кальцію виконують роль коагулянту лужних кремне- і алюмосолів, що виникають в процесі взаємодії з лугом алюмокремнієвої речовини скла. Цей процес поєднується з процесом утворення лужних алюмокремнієвих гелів. При замішуванні кальцієвого алюмосилікатного скла або гранульованих шлаків розчинами несилікатних солей лужних металів описані явища супроводжуються катіонним обміном, в результаті якого лужна сіль утворює їдкий луг і у складі новоутворень виникають нерозчинні у воді кальцієві та магнієві солі. При використанні у вигляді лужного компонента розчинних стекел – лужних силікатів – також має місце катіонний обмін, в результаті якого виникає їдкий луг, а у складі новоутворень формуються кальцієві та магнієві низькоосновні гідросилікати. Процеси як в основній, так і в

допоміжній системах впливають на синтез властивостей штучного цементного каменю, що конденсується.

У в'язучих проходять також реакції у твердих фазах, питома вага яких дуже значна і зростає в міру згасання гідратації, тобто із збільшенням віку матеріалу. В останньому випадку основне значення мають процеси впорядкування структури гідратних силікатних новоутворень, які призводять до зміцнення каменю, що синтезується.

Дещо інакше проходить процес гідратації в силікатних сполуках, які не містять оксиду алюмінію, або інших багатовалентних металів, або містять їх у складі стабільних безводних кристалічних систем, які слабо гідратуються лужними розчинами. У цьому випадку при взаємодії лужних гідроксидів та кремнеземистих компонентів утворюється колоїдний розчин. В'язкість його поступово зростає до меж, при яких склеюється в моноліт частина зерен, що не прореагувала. Цей розчин є сильно пересиченим гідрозолем кремнієвої кислоти. Гель у необхідних кількостях не утворюється, оскільки колоїдні частинки зберігають свій заряд. При контакті з водою міцність новоутворень падає внаслідок переходу в розчин луку та пептизації кремнієвої кислоти. Зв'язка може перейти у водонерозчинний стан при інтенсифікації процесу до меж, коли в реакцію вступають стабільні системи, що містять глинозем, або додатково розчиняється кремнезем. В останньому випадку, внаслідок значного пересичення золю кремнієвою кислотою, можливе часткове виділення її у вигляді гідрогелю, який також здатний пов'язувати заповнювач.

РОЗДІЛ 13.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЯВУ В'ЯЖУЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДНИМИ СПОЛУКАМИ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕМЕНТІВ

13.1. Основні положення хімії в'язучих речовин

Розглядаючи відомі дані про в'язучі матеріали, можна сформулювати деякі основні положення хімії в'язучих речовин.

Перше положення. *В'язучі властивості не є тільки специфічною особливістю обмеженої групи мінеральних речовин, а є властивостями, притаманними значному класу мінеральних сполук типу силікатів, алюмінатів і феритів кальцію, вапняно-пуццоланового цементу, напівводного гіпсу, шлакових цементів і магнезійного цементу.*

Тому є всі підстави для об'єднання різноманітного дослідного матеріалу, накопиченого в результаті тривалої роботи, в самостійну галузь неорганічної хімії – хімія в'язучих речовин.

Безперечно, що серед вивчених мінеральних сполук, які мають в'язучі властивості, є сполуки з більш яскраво вираженими властивостями, ніж у в'язучих речовин, що нині виробляються у промислових масштабах. Це дає підставу припускати, що промислове використання низки недавно відкритих в'язучих речовин є тільки питанням часу.

Друге положення. Розглядаючи в'язучі властивості хімічних сполук типу силікатів, алюмінатів і феритів кальцію можна встановити певну закономірність. Ця закономірність наведена в табл. 13.1.

У першому стовпці цієї таблиці розташовані номери рядів періодичної системи, а в другому – оксиди елементів II групи цієї системи. Далі у ряді таблиці розташовані оксиди, що мають при високій температурі кислотний характер, а саме: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , GeO_2 , SnO_2 .

Таблиця 13.1 – Періодичність прояву в'язучих властивостей певних хімічних сполук

№ ряду в періодичній системі Д.І. Менделєєва	Оксиди елементів II групи періодичної системи	Оксиди						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	GeO ₂	SnO ₂
2	BeO	●	●	○	○	○	○	○
3	MgO	●	●	●	○	○	○	○
4	CaO	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
5	ZnO	●	●	●	●	○	○	○
6	SrO	▲	▲	▲	△	△	△	△
7	CdO	●	●	○	○	○	○	○
8	BaO	▲	▲	▲	▲	▲	△	△

● – установлена відсутність в'язучих властивостей; ○ — передбачається відсутність в'язучих властивостей; ▲ - установлена наявність в'язучих властивостей; △ — передбачається наявність в'язучих властивостей

На перетині горизонтальних і вертикальних ліній умовними позначеннями показана наявність або відсутність в'язучих властивостей у сполук кожної системи.

Як видно з табл. 13.1, спочатку йде великий період, утворений сполуками Be і Mg, які не проявляють в'язучих властивостей. Потім йдуть п'ять малих періодів, в яких сполуки CaO, SrO і BaO мають яскраво виражені в'язучі властивості; сполуки ж ZnO і CdO таких властивостей не проявляють. Заповнені на підставі наявних дослідних даних клітинки таблиці дають підставу стверджувати, що періодичність прояву в'язучих властивостей сполуками типу силікатів, алюмінатів і феритів кальцію є науково встановленою. Невичерпність великої ідеї Д.І. Менделєєва, виражена в його Періодичному законі, дозволяє не тільки передбачати існування нових сполук, але і вказувати властивості цих сполук. Можна припускати, що сполуки ще не вивчених подвійних систем, охоплених в

табл. 13.1, будуть мати ті властивості, які визначаються встановленою закономірністю.

Отже, друге положення хімії в'яжучих речовин може бути сформульовано так: *прояв в'яжучих властивостей у сполук типу силікатів, алюмінатів і феритів кальцію підпорядковується певній закономірності*, яка полягає в тому, що сполуки оксидів лужноземельних металів, розташованих в парних рядах системи Д.І. Менделєєва, утворюють сполуки, які мають в'яжучі властивості, а сполуки оксидів лужноземельних металів, розташованих в непарних рядах системи, включаючи і перший великий період, утворюють сполуки, які не мають в'яжучих властивостей. Така закономірність, яку можна назвати періодичністю прояву в'яжучих властивостей, пов'язує хімію в'яжучих речовин із законом Д.І. Менделєєва і указує нові області для пошуків нових сполук, які мають в'яжучі властивості.

Третє положення. Встановлена закономірність показує, що разом із сполуками типу силікатів, алюмінатів і феритів кальцію, які мають в'яжучі властивості, існує не менш значна група сполук такого ж типу, яка в'яжучих властивостей не проявляє. Це сполуки систем, розташованих в непарних рядах таблиці періодичності в'яжучих властивостей, включаючи і перший, великий період.

Яким чином можна пояснити це явище? Чи слід вважати його доказом обмеженого значення встановленої закономірності або ж воно тісно пов'язане з самою суттю процесів гідратації і гідролізу мінералів типу силікатів і алюмінатів кальцію?

Така різка відмінність у властивостях сполук одного і того ж типу дає підстави для подальших узагальнень. Загалом характерною рисою всіх сполук типу клінкерних мінералів є їх здатність вступати в реакцію і з водою. Ці реакції в різний час і різними методами вивчали багато дослідників. В даний час більш-менш точно встановлений склад кінцевих

продуктів гідратації клінкерних мінералів, але чіткої наукової теорії, що пояснює всі структурні перетворення, які протікають при дії води на клінкерні мінерали, ще немає; ймовірно, це можна пояснити тим, що досліджувалися мінерали, що зустрічаються у портландцементі та глиноземному цементі. Не було зроблено спроб вивчення в'язучих властивостей, як гомологічної ознаки значної низки сполук, і встановлення зв'язку між тонкою структурою цих сполук і їх в'язучими властивостями. Тим часом такий шлях дослідження потрібно вважати найбільш ефективним.

Розташуємо елементи II групи за зростаючою величиною ефективного іонного радіусу, як це представлено в табл. 13.2.

Таблиця 13.2 – Розташування елементів II групи за зростаючою величиною ефективного іонного радіусу

Елемент	Іонний радіус, Å	В'язучі властивості сполук типу силікатів, алюмінатів, феритів, хромітів та манганатів кальцію
Mg	0,78	Не мають
Zn	0,83	Не мають
Cd	1,03	Не мають
Ca	1,06	Мають
Sr	1,27	Мають
Ba	1,43	Мають

З табл. 13.2 видно, що сполуки мають в'язучі властивості за величини іонного радіусу катіону більше 1,03 Å. Ця залежність носить загальний характер і стосується як силікатів і алюмінатів, так і сполук іншого типу (ферити, хроміти, і т.п.). Таким чином, третє положення хімії в'язучих речовин може бути сформульовано таким чином: *в'язучі властивості силікатів, алюмінатів, феритів, хромітів, манганатів і германатів лужноземельних металів виявляються тільки починаючи з*

певної величини ефективного радіусу лужноземельного іона.

Зв'язок в'яжучих властивостей з величиною ефективного іонного радіусу відображає тонку структуру даних сполук. Зміна радіусу іона призводить до зміни типу кристалічної ґратки, і, як наслідок, до зміни властивостей.

Численними дослідженнями було встановлено, що всі алюмінати повністю підкоряються викладеному вище правилу. Що ж до силікатів, феритів, хромітів і манганатів, то в'яжучі властивості мають тільки ті сполуки, у яких ступінь основності вищий за одиницю. Так, зокрема, всі метасилікати не мають в'яжучих властивостей, незалежно від величини іонного радіусу лужноземельного металу. У ортосилікатів в'яжучі властивості виявляються згідно сформульованому положенню. Аналогічна картина спостерігається і відносно феритів. Моноферити, незалежно від величини іонного радіусу лужноземельного металу, в'яжучих властивостей не проявляють, тоді як більш основні ферити підкоряються вказаному правилу.

Зі всього викладеного видно, що ступінь основності разом з величиною іонного радіусу, виконує важливу роль в прояві в'яжучих властивостей хімічними сполуками. Ця обставина повинна бути найтіснішим чином пов'язана із структурою вказаних сполук.

Четверте положення. При розгляді шлакових цементів і в'яжучих матеріалів на основі рідкого скла було показано, що багато склоподібних речовин, такі як доменні гранульовані шлаки і істотно відмінні від них, мають яскраво виражені в'яжучі властивості. Це дає підставу сформулювати четверте положення хімії в'яжучих речовин: *в'яжучі властивості мають різноманітні за складом склоподібні речовини. Головною умовою прояву в'яжучих властивостей є склоподібний стан, хімічний же склад має другорядне значення.*

13.2. Теоретичні дослідження закономірності прояву в'язучих властивостей оксидними сполуками спеціальних цементів

Спеціальні цементи широко застосовуються в металургії та машинобудуванні (футеровка плавильних агрегатів, грудкування руд, виготовлення ливарних форм, екзотермічні суміші), електротехніці та електроніці (неорганічні адгезиви, резистори, електроізоляційні компаунди), лазерній техніці (матриці для одержання лазерних та люмінофорних матеріалів), хімічній та нафтопереробній промисловості (корозійностійкі цементи, вогневий захист реакторів, грануляція і таблетування сипучих продуктів, каталізатори та їх носії), ядерній енергетиці (біологічний захист).

Оскільки оксидні сполуки входять до складу усіх найважливіших для практики видів цементів, велика увага приділяється вивченню особливостей, що обумовлюють прояв в'язучих властивостей такими речовинами при взаємодії з водою. На сьогодні накопичено величезну кількість експериментальних даних, на основі яких здійснено низку емпіричних та полуміричних узагальнень, що дозволяють оцінювати ті або інші оксидні сполуки стосовно доцільності їх використання в хімії спеціальних цементів, але такі дані зазвичай мають якісний характер.

Серед досліджень присвячених даному питанню найперше слід зазначити роботи В.Ф. Журавльова, який базуючись на основному хімічному законі – Періодичній системі Д.І. Менделєєва, теоретично обґрунтував наявність в'язучих властивостей у хімічних сполук типу силікатів, алюмінатів та феритів кальцію та експериментально підтвердив справедливість своїх положень. Дослідивши в'язучі властивості 42 подвійних систем, В.Ф. Журавльов сформулював наступні положення, що

характеризують прояв в'язучих властивостей різними оксидними сполуками:

1) сполуки типу силікатів, алюмінатів та феритів елементів другої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва, що розташовані в парних рядах, мають проявляти в'язучі властивості, а сполуки елементів тієї ж самої групи, що розташовані у непарних рядах, таких властивостей не проявляють. У кристалохімічному сенсі це означає, що в'язучі властивості проявляють лише ті сполуки, іонний радіус катіонів яких перевищує 1,03 Å;

2) в'язучими властивостями характеризуються ті з розглянутих сполук, які мають основність 2 і вище.

Отримані згодом експериментальні дані показали, що не завжди постулати В.Ф. Журавльова є справедливими.

Якщо аналізувати перше положення, то воно достатньо добре узгоджується з тим фактом, що розчинність зменшується зі збільшенням енергії решітки. Оскільки енергія решітки зростає зі зменшенням іонного радіусу, то можна припустити, що низька розчинність силікатів Be, Mg та Zn і є причиною закономірності, яку спостерігав Журавльов. Але, з іншого боку, виявлено в'язучі властивості у силікату магнію при твердінні за гідротермальних умов.

Стосовно другого положення слід зауважити, що найближчі аналоги силікатів – станати і плюмбати проявляють в'язучі властивості і при основності, яка дорівнює одиниці. Зазначений факт свідчить про те, що здатність проявляти в'язучі властивості визначається не стільки основністю сполуки, скільки її хімічною активністю, і підтверджується зростанням активності моноалюмінатів при переході від сполук Ca до сполук Sr та Ba, яка призведе до зростання міцності для сполук складу 1:1.

Отже, незважаючи на численні дослідження дотепер не має чітких теоретичних критеріїв, що дозволяють, принаймні, на якісному рівні, не

кажучи вже про кількісний, оцінювати поведінку різних оксидних сполук щодо прояву ними в'язучих властивостей.

Для цілеспрямованого проектування спеціальних полімінеральних цементів необхідно мати інформацію стосовно цементуючих властивостей індивідуальних фаз, що входять до складу такого цементу. У зв'язку з цим найбільш перспективні шляхи пошуку нових в'язучих речовин в техніці повинні бути спрямовані на дослідження не тільки широко розповсюджених в'язучих матеріалів, але й їх аналогів, зокрема, вивчення слід вести в напрямку германатів, галатів, цирконатів лужноземельних елементів, що характеризуються поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей: високою температурою плавлення, щільністю, механічною міцністю і т.д.

Окрім того, відомо, що одні сполуки можуть проявляти в'язучі властивості за звичайних умов, проте, інші сполуки, наприклад, метасилікати і титанати лужноземельних елементів, які є інертними за нормальних умов, виявляють в'язучі властивості за умов тверднення при підвищених температурах. На підставі викладеного вище можна зробити висновок про те, що одним з первинних підходів до рішення складної та багатопланової задачі створення наукових засад прогнозування в'язучих властивостей нових сполук та розробки на їх основі спеціальних цементів із заданими характеристиками є аналіз можливих умов прояву їх в'язучих властивостей.

Беручи до уваги усе зазначене вище, актуальною задачею хімії в'язучих речовин є розробка кількісних залежностей та виявлення фізико-хімічних умов, що визначають прояв в'язучих властивостей.

В'язучі речовини являють собою поєднання двох рівноправних хімічних реагентів: твердого порошку та рідини, а прояв в'язучих властивостей є результатом хімічної взаємодії з рідиною-замішувачем. У випадку, коли порошок представлений оксидними сполуками типу

силікатів кальцію, а рідина – водою, для виявлення закономірностей прояву в'язучих властивостей необхідно в якийсь спосіб оцінити реакційну здатність сполук, що входять до складу порошку, по відношенню до води. Оскільки реакції взаємодії силікатів кальцію та їх аналогів з водою належать до реакцій кислотно-основної взаємодії, вочевидь, їх швидкість буде визначатися ступенем відмінності кислотно-основних властивостей вихідних реагентів, тобто мінеральних сполук і води.

Класичні хімічні методи не спроможні при розгляді кислотно-основних властивостей силікатів та їх аналогів тому, що вони важко розчиняються у воді. Така особливість не дозволяє охарактеризувати їх кислотно-основні властивості шляхом вимірювання рН.

Для оцінки кислотно-основних властивостей силікатів С.С. Бацанов запропонував використовувати значення електронегативності сполук. Концепція електронегативності (ЕН) є надзвичайно важливою не тільки для теоретичної хімії, а й для мінералогії, оскільки використовуючи дані про ЕН можна пояснити закономірності в змінах властивостей мінералів і хімічних сполук. Наприклад, за допомогою даних про ЕН здійснена оцінка зміни забарвлення і величини показника світлозаломлення речовин. Вказується на те, що значення ЕН недостатньо використовуються для аналізу природи і утворення хімічних сполук.

Електронегативність атомів – це енергія тяжіння даним атомом електронів при поєднанні з іншими атомами, тобто ЕН атома є мірилом його спорідненості до електрону і, згідно з теорією Льюїса, може характеризувати його кислі або основні властивості. Сандерсен показав, що величини ЕН оксидів зворотно пропорційні значенням рН, які вони мають при розчиненні у воді, що дозволило застосувати концепцію ЕН для вивчення кислотно-основних властивостей сполук.

Концепція ЕН згодом була розвинена М.Ф. Федоровим, який запропонував використовувати її для прогнозування прояви в'язучих властивостей оксидними сполуками. Застосовуючи дану методику, М.Ф. Федоровим розраховано електронегативності сполук ($EN_{\text{спол.}}$) типу силікатів і алюмінатів кальцію (а саме, силікатів, станатів, плюмбатів, титанатів і алюмінатів лужних та лужноземельних елементів) про в'язучих властивості яких є відомості в літературі. Значення $EN_{\text{спол.}}$ розраховувалося за методом Сандерсена як середнє геометричне з ЕН елементів, що складають сполуку. Зіставлення значень відносної електронегативності ($EN_{\text{відн.}}$) сполук, що отримані діленням $EN_{\text{спол.}}$ на електронегативність води ($EN_{\text{H}_2\text{O}}$), з наявністю в'язучих властивостей і умовами їх прояви дозволило висловити припущення, що в'язучі властивості проявляються лише у тих з них, значення $EN_{\text{відн.}}$ яких знаходяться у певному інтервалі.

Залежно від величини $EN_{\text{відн.}}$ М.Ф. Федоров розділив вивчені сполуки на 3 групи: 1) сполуки, що не утворюють цементного каменю внаслідок занадто інтенсивної взаємодії з водою; 2) сполуки, що проявляють в'язучі властивості; 3) сполуки, що не тверднуть внаслідок малої реакційної здатності по відношенню до води.

Однак, при аналізі розрахунків, виконаних М.Ф. Федоровим, були виявлені неточності, які вимагають виправлення, і, як наслідок, необхідно скорегувати значення $EN_{\text{спол.}}$ та інтервал $EN_{\text{відн.}}$, в якому проявляються в'язучі властивості. Наприклад, значення $EN_{\text{H}_2\text{O}}$, розраховане за методом Сандерсена, дорівнює 4,0343, проте, М.Ф. Федоров при розрахунках використовував значення 4,04. Окрім того, в них не враховано сполуки, що є аналогами силікатів і алюмінатів кальцію, що виявлено в останні роки, і які мають значення для хімії спеціальних в'язучих, такі, наприклад, як германати, галати і цирконати лужноземельних елементів. Більш того, відсутні дані щодо ЕН складних потрійних оксидних сполук і такого

важливого для технології спеціальних в'язучих класу сполук як ферити лужноземельних елементів.

Зважаючи на усі зазначені факти, із застосуванням концепції електронегативності розраховано значення $EN_{\text{спол.}}$ для 170 сполук (силікатів, германатів, станатів, плюмбатів, титанатів, алюмінатів, галатів, феритів і цирконатів лужних та лужноземельних елементів) з метою уточнення граничних меж $EN_{\text{відн.}}$ для прояву ними в'язучих властивостей, а також вибору найбільш ефективних умов для їх тверднення.

Були здійснені розрахунки EN сполук типу силікатів і алюмінатів елементів I та II груп Періодичної системи і їх аналогів.

Як свідчать отримані результати, застосування концепції електронегативності дозволяє достатньо чітко визначити певний інтервал $EN_{\text{відн.}}$, в якому проявляють в'язучі властивості розглянуті сполуки. У цьому визначеному інтервалі виявляється доволі численна група бінарних і потрійних сполук (близько 100), включно з тими, відомості про в'язучі властивості яких поки що відсутні в літературі. Виявлено, що за нормальних умов в'язучі властивості притаманні оксидним сполукам, у яких $EN_{\text{відн.}} = 0,55 \div 0,85$, а за гідротермальних умов – оксидними сполукам, для яких $EN_{\text{відн.}} = 0,74 \div 0,90$. Не утворюють міцного цементного каменя сполуки, що характеризуються малими значеннями $EN_{\text{відн.}}$ – до 0,72 (внаслідок занадто інтенсивної взаємодії з водою) та сполуки з $EN_{\text{відн.}}$ більше 0,90 (через малу реакційну здатність стосовно води). При зіставленні значень $EN_{\text{відн.}}$ з умовами прояву в'язучих властивостей видно, що сполуки, які характеризуються високими значеннями $EN_{\text{відн.}}$ проявляють в'язучі властивості тільки при автоклавній обробці. Для сполук, що мають $EN_{\text{відн.}} < 0,80$, автоклавна обробка не є ефективною, а для сполук з $EN_{\text{відн.}} < 0,77$ – навіть шкідлива, оскільки вони втрачають в'язучі властивості.

Таким чином, уточнені в результаті розрахунків, які проведено в НТУ«ХП», границі значень $E_{H_{\text{відн.}}}$ сполук типу силікатів та алюмініатів, що дозволяють орієнтовно судити про наявність у них в'язучих властивостей і обирати найбільш ефективні умови для їх тверднення, представлено в табл. 13.3.

Таблиця 13.3 – Границі значень E_H , в яких проявляються в'язучі властивості оксидних сполук

Сполуки	Розраховано в НТУ«ХП»				За Федоровим			
	Нормальні умови		Гідротермальні умови		Нормальні умови		Гідротермальні умови	
	$E_{H_{\text{спол.}}}$	$E_{H_{\text{відн.}}}$	$E_{H_{\text{спол.}}}$	$E_{H_{\text{відн.}}}$	$E_{H_{\text{спол.}}}$	$E_{H_{\text{відн.}}}$	$E_{H_{\text{спол.}}}$	$E_{H_{\text{відн.}}}$
Силікати	2,80– 3,22	0,69– 0,80	2,97– 3,39	0,74– 0,84	2,73– 3,00	0,68– 0,74	3,31– 3,38	0,82– 0,83
Германати	2,90– 3,41	0,72– 0,85	2,90– 3,62	0,72– 0,90	–	–	–	–
Станати	3,04– 3,44	0,75– 0,85	3,20– 3,51	0,79– 0,87	2,87– 3,31	0,71– 0,82	3,00– 3,29	0,74– 0,81
Плюмбати	3,11– 3,63	0,77– 0,90	3,27– 3,63	0,81– 0,90	2,87– 3,27	0,70– 0,81	2,97– 3,27	0,73– 0,81
Титанати	2,76– 3,16	0,68– 0,77	2,90– 3,47	0,72– 0,86	2,75– 2,90	0,68– 0,72	–	–
Алюмініати	2,77– 3,32	0,69– 0,82	–	–	2,76– 3,01	0,68– 0,74	–	–
Галати	3,00– 3,94	0,74– 0,98	–	–	–	–	–	–
Ферити	3,00– 3,40	0,74– 0,84	–	–	–	–	–	–

Слід зазначити зростаючий у теперішній час інтерес до розробки нових складів спеціальних цементів у напрямку трикомпонентних та більш складніших оксидних сполук. Даний підхід видається вельми перспективним. Наприклад, цирконати лужноземельних елементів не проявляють в'язучі властивості (значення їх $E_{H_{\text{відн.}}}$ знаходяться за межами інтервалу прояву в'язучих властивостей), проте, потрійна сполука – алюмоцирконат кальцію $7\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ ($E_{H_{\text{відн.}}} = 0,76$) проявляє в'язучі властивості і є важливою складовою цирконійвмісних

вогнетривких цементів. Аналіз отриманих даних показує, що для синтезу спеціальних цементів (жаростійких та вогнетривких, а також біоактивних матеріалів) можуть бути перспективними і деякі цирконосилікати, що тверднуть за гідротермальних умов.

Отримані результати сприятимуть вивченню в'язучих властивостей складних оксидних сполук, які містять як змішані катіони, так і складні комплексні аніони, що дозволить значно розширити та урізноманітнити базу сполук, що можуть ефективно застосовуватися в хімії спеціальних цементів. З використанням розглянутої методики уточнено граничні значення $E_{\text{відн}}$ для прояву в'язучих властивостей силікатів, алюмінатів, станатів, плюмбатів, титанатів, а також вперше такі межі визначено для германатів, галатів та феритів.

Вочевидь, що $E_{\text{Н}}$ не може бути єдиним критерієм для оцінки можливості прояву в'язучих властивостей, але при розробці теоретичних засад для прогнозування поведінки різних оксидних сполук при взаємодії з водою його необхідно обов'язково враховувати.

Таким чином, із залученням концепції електронегативності точнено методику, яка дозволяє якісно оцінити ймовірність наявності або відсутності в'язучих властивостей у оксидних сполук та обрати найсприятливіші умови для їх тверднення, а також визначити перспективність їх застосування в технології спеціальних в'язучих матеріалів.

РОЗДІЛ 14.

ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Будівництво є яскравим прикладом антропогенної діяльності, яка найчастіше спричиняє значний негативний вплив не тільки на окремі компоненти навколишнього середовища та їх збереження, але й на стійкість екосистем у цілому. Сьогодні однією з найголовніших задач при будівництві є аналіз та урахування усіх антропогенних навантажень на довкілля та оцінювання впливів на нього для збереження та підтримки екологічної рівноваги.

Нове будівництво пов'язане з використанням різноманітних за походженням будівельних матеріалів, які більшою чи меншою мірою сприятливі для людини та неоднаково впливають на довкілля, як стосовно вилучення природних ресурсів, так і щодо привнесення до неї забруднювачів.

Виробництво будівельних матеріалів передбачає видобуток та переробку природних ресурсів, споживання енергії та води. При цьому часто відбувається виснаження ресурсів, знищення екосистем, ландшафтів, процес забруднення середовища призводить до зміни клімату на планеті, утворенню озонових дірок; відходи можуть перетворювати родючі землі і привабливі ландшафти в пустелі. Усе викладене вище негативно відбивається на здоров'ї людей та опосередковано впливає на якість будівництва. Тому при проєктуванні важливо обирати ефективні матеріали не тільки з економічної та естетичної, але й з екологічної точок зору. Для досягнення цієї мети необхідне екологічне оцінювання та класифікація будівельних матеріалів згідно з вимогами щодо захисту навколишнього середовища. У цьому випадку треба, приймаючи рішення щодо використання матеріалу, вміти оцінювати його прямі та непрямі впливи на навколишнє середовище та людину з екологічних позицій.

У теперішній час у практику будівництва в усьому світі впроваджується концепція екологічної оцінки будівельних матеріалів і їх раціонального вибору з точки зору екологічної безпеки для навколишнього середовища і людини. Вводяться нові поняття – екологічна оцінка, життєвий цикл матеріалу (ЖЦМ), класифікація матеріалів згідно з вимогами щодо захисту навколишнього середовища, екологічно доцільний вибір будівельних матеріалів та ін. Пріоритетними стали завдання не тільки інженерні, але й еколого-матеріалознавчі, що дозволяють забезпечити вибір довговічних, екологічно безпечних будівельних матеріалів при проектуванні екологічно комфортних будинків, а також збереження стійкості всієї екосистеми.

14.1. Методичні підходи до екологічної оцінки будівельних матеріалів

У теперішній час все більшої популярності у світі набуває концепція «зеленого» (або екологічного) будівництва тобто будівництва таких об'єктів, в яких мінімізовано негативний вплив на навколишнє середовище. Будівлі та споруди, що зведені відповідно до концепції будівельної екології, повинні забезпечувати комфортні та безпечні умови мешкання та праці, а також зберігання та покращення довкілля. Екологічне будівництво неможливе без використання екологічних матеріалів, які характеризуються малою емісією небезпечних речовин з поверхні, підвищеною біологічною стійкістю (оскільки біокорозія не тільки руйнує будівельний матеріал, але водночас створює небезпечне становище стосовно дотримання гігієнічних та екологічних вимог) та іншими властивостями.

Впровадження стандартів серії ISO 14000 щодо екологічного менеджменту та екологічного аудиту вимагає від розробників при просуванні проєктів ставити акцент на використанні екологічних

матеріалів. Але дотепер не існує єдиного визначення поняття «екоматеріал», зараз воно має здебільшого рекламно-маркетингове, аніж наукове значення. Це пов'язане з тим, що технічний прогрес, створення нових матеріалів, детальне вивчення властивостей, поява нової інформації стосовно екологічних проблем, що спричинені тією чи іншою антропогенною діяльністю, призводять до того, що сьогодні для оцінки екологічності будівельних матеріалів використовується безліч самих різноманітних критеріїв.

Усі чинні на сьогодні системи екологічних оцінок будівель використовують поняття «екологічності» будівельного матеріалу. Схема сумісного екологічного оцінювання матеріалів та будівель розроблена професором Університету Карлсруе Н. Колером. Вона містить оцінку матеріальних потоків та життєвого циклу будівельного матеріалу, вибір найбільш оптимальних матеріалів, проектування будівлі з урахуванням екологічних вимог та оцінювання споруди за її життєвим циклом.

Спеціалістами в галузі створення, виробництва та розповсюдження будівельних матеріалів, а також фахівцями з управління навколишнім середовищем неодноразово здійснювалися спроби класифікувати системи екологічних оцінок.

Наприклад, згідно з класифікацією будівельних матеріалів за ступенем впливу на навколишнє середовище (рис. 14.1) розрізняють:

- екологічно чисті (відсутність перевищення гранично-припустимих концентрацій токсичних для людини та радіоактивних речовин впродовж усього життєвого циклу);

- екологічно безпечні (надають мінімальний вплив на навколишнє середовище);

- екологічно ефективні (довговічні та поліфункціональні, а також сприяють вирішенню супутніх екологічних проблем, наприклад, послаблюють шумове та електромагнітне забруднення).

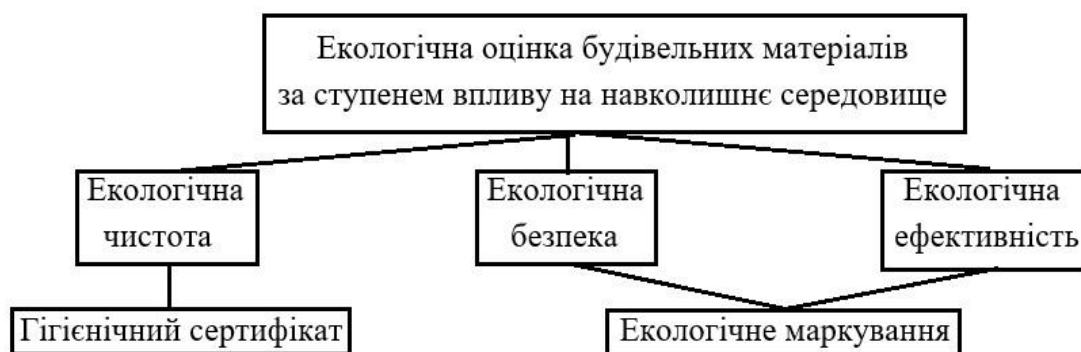


Рисунок 14.1 – Класифікація існуючих методів оцінки будівельних матеріалів за ступенем впливу на навколишнє середовище

Система екологічного оцінювання будівельних матеріалів передбачає дві групи критеріїв, пов'язаних з оцінкою впливу на людину та довкілля. Перша – обумовлена оцінкою впливу безпосередньо на здоров'я людини (санітарно-гігієнічна характеристика, радіологічні показники, параметри пожежної безпеки – ці показники зазвичай фіксуються на стадії застосування та експлуатації матеріалу). Друга – пов'язана з оцінкою інтегрального впливу на навколишнє середовище різноманітних критеріїв, що спричиняють глобальні та локальні екологічні ефекти в екосистемах, для чого застосовується метод оцінки за життєвим циклом матеріалу. Комплексність підходу до цих критеріїв означає, що слід брати до уваги не тільки безпечність матеріалів, що застосовуються, але й екологічну ефективність всього їх життєвого циклу, а саме, наприклад, потрібно сприяти використанню місцевих матеріалів, що вироблені за менш енергоємними технологіями.

Таким чином, методичні підходи до екологічної оцінки будівельних матеріалів відповідно до стандартів ISO 14000 можуть різнитися, але при цьому обов'язково піддаються аналізу пов'язані з ними навантаження на довкілля за життєвим циклом матеріалу.

14.2. Методологія екологічної оцінки будівельних матеріалів за життєвим циклом

При екологічній оцінці життєвого циклу (ЖЦ) матеріалу враховується вплив не тільки самого матеріалу, але й процесів, які супроводжують його при життєвому циклі – від видобутку сировини для його виготовлення, до знищення, захоронення або, що більш переважно, повторного використання для виготовлення нових матеріалів. Це дозволяє «замкнути» життєвий цикл матеріалу і вирішити екологічні завдання – зменшити кількість відходів і забезпечити ресурсозбереження. Екологічна безпека матеріалів розглядається і оцінюється не за принципом «тут і зараз», а «всюди і завжди». При цьому оцінюються не тільки прямі (явні) негативні впливи, такі як емісія шкідливих речовин, утворення відходів та т.п., але й непрямі ефекти (дефіцит сировини, вплив на здоров'я людини, погіршення якості навколишнього середовища, навантаження при перевезенні матеріалів і т.д.).

Методика екологічної оцінки будівельного матеріалу за його життєвим циклом містить наступні складові:

- розробка та опис життєвого циклу продукту;
- оцінка впливів, що виникають на протязі життєвого циклу;
- аналіз, спрямований на вдосконалення якості продукту;
- аналіз, спрямований на екологічну класифікацію продукції та обґрунтування вибору матеріалів для використання в будівництві.

До негативних екологічних ефектів при життєвому циклі матеріалу відносяться: виснаження ресурсів; забруднення атмосфери; забруднення водного середовища; знищення ґрунтового покриву; зміна ландшафту; виникнення техногенних ландшафтів; небезпечне шумове забруднення; утворення відходів; порушення природної рівноваги в екосистемі; знищення, деградація, пригнічення рослинності; ліквідація місць

гніздування птахів та розлякування тварин, а також порушення шляхів їх міграції; зміна гідрогеологічного режиму; зміна напруженого стану пластів Землі та інші прямі і непрямі ефекти. При оцінці життєвого циклу матеріалу (ЖЦМ) обов'язково враховується комплекс навантаження на довкілля та людину за рахунок транспортування матеріалу. Перевага надається місцевим будівельним матеріалам, що виробляються в безпосередній близькості від видобутку сировини, і т.п.

Принципова схема оцінки екологічних ефектів за ЖЦМ включає аналіз наступних його етапів:

- видобуток сировини;
- виготовлення матеріалів та виробів;
- етап будівництва (застосування матеріалу);
- експлуатація («життя» матеріалу в об'єкті, необхідність догляду за ним для підтримки його якості, сумісність з матеріалами, які використовуються для продовження етапу експлуатації - ремонту, реставрації, реконструкції);
- утилізація або повторне використання (при заміні матеріалу, знесенні будівлі, споруди).

Приклад аналітичної схеми оцінки навантаження на навколишнє середовище за життєвим циклом матеріалу наведено в табл. 14.1.

Для першого етапу ЖЦМ – **видобуток сировини** - при екологічній оцінці враховується його запас, що видобувається, який визначається на основі технічних, економічних та екологічних факторів для конкретного регіону. Для деяких видів сировини вже відомо, що їх запас вичерпується в короткий (доступний для огляду) термін, якщо видобуток буде продовжений на теперішньому рівні. Процес видобутку сировини в багатьох випадках призводить до пошкодження екосистем, виділення викидів, частішають катастрофи при видобутку і транспортуванні нафти, видобутку вугілля і т.п.

Таблиця 14.1 – Аналітична схема оцінки навантаження на навколишнє середовище за життєвим циклом будівельного матеріалу

Етап життєвого циклу будівельного матеріалу	Екологічні ефекти	Стратегічні екологічні заходи щодо зниження навантажень на навколишнє середовище
1	2	3
Видобуток сировини	<ul style="list-style-type: none"> - вичерпання ресурсів (матеріальних, енергетичних, природних), - порушення ландшафту, - пошкодження екосистем (забруднення повітря, води, ґрунту, виділення небезпечних викидів і т.д.) 	<ul style="list-style-type: none"> - уникнення непотрібного споживання сировини - використання вторинної та відновлюваної сировини - оптимальне використання сировини
Виготовлення матеріалу та виробів	<ul style="list-style-type: none"> - відходи, - можливі шкідливі викиди у воду, повітря, ґрунт, - споживання енергії 	<ul style="list-style-type: none"> - виробництво якісних, довговічних матеріалів - заощадження ресурсів - створення матеріалів поліфункціонального призначення - зниження кількості етапів обробки
Будівництво (застосування будівельного матеріалу)	<ul style="list-style-type: none"> - споживання енергії, - утворення відходів, - шкідливі викиди, - забруднення навколишнього середовища 	<ul style="list-style-type: none"> - використання якісних матеріалів - відмова від використання матеріалів з органічними розчинниками та інших шкідливих для людини матеріалів - відповідність довговічності окремих матеріалів, деталей, виробів терміну служби всієї будівлі

Закінчення табл. 14.1

1	2	3
Експлуатація («життя» будівельного матеріалу в об'єкті)	- шкідливі викиди, - вплив на здоров'я людей, а також всі види впливів такі ж самі як і при будівництві, але дещо меншою мірою	- контроль за станом матеріалу, - догляд за матеріалом, - відновлення його властивостей, - своєчасна заміна постарілого матеріалу
Знищення або повторне використання	- утворення величезної кількості відходів при знесенні будівель, - забруднення навколишнього середовища, - порушення ландшафту і т.д.	- ремонт, - реставрація, - відмова від звалищ, - відмова від спалювання, - утилізація будівельних відходів, - сортування відходів

На рис. 14.2 показані екологічні наслідки відкритої розробки корисних копалин. При цьому, за оцінкою фахівців, близько 25 % матеріалів йде у відходи виробництва.

Видобуток сировини у відкритий спосіб призводить до значного порушення земель. На місці вичерпаного родовища залишаються кар'єри і відвали пустої породи, що створюють своєрідний «місячний» ландшафт. Деякі кар'єри поступово заповнюються водою, в інших влаштовують звалища. Порушені землі за правилами землекористування вимагають рекультивації, тобто відновлення ґрунтово-рослинного покриву. Найпростішим способом рекультивації є вирівнювання поверхні: засипання кар'єрів і розрівнювання відвалів. Рослинність на такій поверхні може поступово відновитися сама. Швидше за все заростають піщані відвали і кар'єри. Глинисті відвали і кар'єри заростають повільніше і, в основному, бур'яном. Ще гірше відновлюється рослинність на сухих вапняних кар'єрах. Людина може прискорити цей процес. Для цього перед

початком розробки кар'єру з поверхні землі знімають родючий шар і складають його. Після відпрацювання кар'єра його поверхня засипається, вирівнюється, а зверху наноситься збережений родючий шар ґрунту. Такі відновлені, рекультивовані землі можуть використовуватися для лісопосадок, луків, рідше – під рілля. У заповнених водою кар'єрах можна розводити рибу або створювати навколо них рекреаційні зони.



Рисунок 14.2 – Екологічні наслідки відкритої розробки корисних копалин

На етапі **виробництва БМ** необхідно аналізувати, з якими негативними наслідками для навколишнього середовища належить стикнутися. Значну екологічну небезпеку становлять собою підприємства з виробництва штучних будівельних матеріалів. Найбільш повну інформацію для цього етапу ЖЦМ можна отримати з екологічного паспорту підприємства, що випускає даний матеріал. На етапі виробництва

існує ціла низка серйозних проблем: шкідливі викиди в ґрунт, воду, повітря, відходи і використання великої кількості енергії. Від кількості етапів обробки залежить екологічне навантаження (наприклад, отримання пластмас, металів, бітумів включає багато технологічних переділів). При виробництві мінеральних і органічних в'язучих, синтетичних полімерних матеріалів виділяються шкідливі речовини.

Основними джерелами забруднення повітря вважаються цементні, азбестоцементні, вапняні, хімічні виробництва, підприємства з виробництва покрівельно-ізоляційних матеріалів, керамзитобетонні заводи та інші (від найтоншого пилу, що осідає в околицях цих підприємств, гине рослинність, руйнується ґрунтова екосистема, хворіють на легеневі захворювання люди і тварини). Ці ж самі підприємства негативно впливають і на водойми.

Емісія шкідливих речовин і викидів при виробництві будівельних матеріалів представлені в табл. 14.2.

За ступенем небезпеки для навколишнього середовища підприємства промисловості будівельних матеріалів можна розділити на п'ять класів:

I – (найбільш небезпечні) - великі цементні заводи, заводи з виробництва інших в'язучих речовин (випал в печах магнезиту, доломіту та ін.);

II – підприємства з виробництва гіпсу, азбесту, вапна, асфальтобетону, деревостружкових і деревоволокнистих плит на полімерних смолах;

III – підприємства з випуску азбестоцементних, бетонних і залізобетонних виробів, матеріалів з відходів ТЕС;

IV – підприємства з виробництва полімерних матеріалів, фаянсових і порцелянових виробів, керамічної і силікатної цегли;

V – підприємства з видобутку й обробки каменю, комишиту, фіброліту, столярних виробів, паркету та ін.

Таблиця 14.2 – Емісія шкідливих речовин і викидів при виробництві будівельних матеріалів

Вид будівельного матеріалу	Вид забруднювача у викидах	Вид небезпеки
Чавун (виписка)	шлаки, пил, газ	парниковий ефект, важкі метали, отруйні газ
Сталь (переробка чавуну в сталь)	сірчистий газ, пилоподібні частки	кислотні дощі, порушення озонового шару, отруйні газ та інші речовини (ціаністий водень, сполуки фтору, миш'яку, фосфору, сурми, свинцю, пари ртуті й рідких металів, смоли)
Емалі Скло Кераміка Неорганічні в'язучі матеріали	шлаки, пил, газ	кислотні дощі, порушення озонового шару, токсичні сполуки в пилу
Синтетичні полімерні будівельні матеріали (піроліз на нафтопереробних, нафтохімічних та інших виробничих підприємствах)	гази, пари вуглеводнів, солі, кислоти, утворення вторинних забруднювачів за рахунок фотохімічних реакцій	парниковий ефект, порушення озонового шару токсичні і канцерогенні речовини (ароматичні вуглеводні, перекисні сполуки, вільні радикали, сполуки вуглеводнів з оксидами азоту і сірки)

Залежно від класу небезпеки підприємств для них встановлюються такі розміри санітарно-захисних зон (в метрах): клас I – 1000, II – 500, III –

300, IV – 100 і клас V – 50. Розміри санітарно-захисних зон вказані орієнтовно і можуть бути зменшені для підприємств, що застосовують більш досконалі технології.

На етапі будівництва важливо попередньо визначити термін придатності різних матеріалів, будівельних елементів і всієї будівлі, а також оцінити довговічність матеріалу. Високий показник довговічності означає, що матеріал довго зберігає всі свої властивості і має більший термін використання до ремонту або заміни виробу. Завдяки продовженню часу використання матеріалу навантаження на навколишнє середовище на цей період зменшується. Важливо, щоб довговічність матеріалів окремих будівельних вузлів завжди відповідала життєвому терміну всієї будівлі. При екологічній оцінці матеріалу на даному етапі враховується кількість відходів і можливість викиду в навколишнє середовище шкідливих речовин при виробництві будівельних робіт. Акцент при оцінці оздоблювальної продукції ставиться на аналізі впливу матеріалу на здоров'я людини. За результатами екологічної оцінки небажаними до використання можуть стати навіть матеріали, що пройшли гігієнічну сертифікацію - критерієм для відбраковування є наявність в їх складі шкідливих для здоров'я речовин. Доцільно уникати застосування таких матеріалів в житлових і громадських будівлях. Під обмеження до використання потрапляють деревостружкові матеріали на фенолоформальдегідному зв'язному; матеріали, в яких як в'язуче застосований фосфогіпс, клеї і фарби на органічних розчинниках; матеріали, що містять ПВХ (PVC) і т.п. Відмова від використання може бути заснована на показниках, що характеризують якість внутрішнього середовища в будівлі (емісія з них шкідливих речовин в повітря приміщень, вологість, шум і т.д.).

На етапі експлуатації екологічне навантаження значною мірою визначається вибором, здійсненим на попередніх етапах, а на даному –

додатково необхідно визначити експлуатаційні витрати на догляд за матеріалом для збереження його властивостей.

В межах будівельного комплексу (в новому будівництві, реконструкції і реставрації) досі залишаються практично не вирішеними проблеми, пов'язані з використанням матеріалів, що містять небезпечні для здоров'я людини речовини. Іноді виявляється, що серед широко вживаних в будівництві матеріалів є і небезпечні. Прикладом може слугувати азбест, деякі вироби з нього, багато синтетичних смол, що застосовуються при виробництві деревостружкових і деревоволокнистих плит. До особливо небезпечних речовин відносяться стирол, який застосовується при виготовленні різних пластмасових виробів і пінопластів, а також хлористий вініл, який використовується для отримання полімеру полівінілхлориду (ПВХ), різних матеріалів на його основі - лінолеуму ПВХ, плівок, шпалер, плитки та ін. Доречно у цьому зв'язку нагадати, що ГДК для стиролу становить $0,003 \text{ мг/м}^3$ (максимальна разова і середньодобова). Для порівняння: ГДК для сірчистого газу – $0,5 \text{ м/м}^3$ (максимальна разова) і $0,05 \text{ мг/м}^3$ (середньодобова). Для формальдегіду ГДК приймається, відповідно, $0,035$ та $0,012 \text{ мг/м}^3$.

На останньому етапі життя матеріалу постає питання щодо оцінки можливості його використання повторно без значної додаткової переробки (наприклад, повторне використання дерев'яних дверей, дерев'яних віконних рам і т.п.). Тому критерієм для екологічної оцінки матеріалу стає можливість його реставрації, ремонтпридатність. За допомогою реставрації або дбайливого догляду за конструкціями і матеріалами можна подовжити термін їх придатності. У цьому випадку кількість будівельних відходів може бути скорочена. У зв'язку з можливістю повторного використання дуже важливо, щоб матеріали ретельно сортувалися і очищалися. Якщо відходи після знесення будівлі потраплять в навколишнє середовище (звалища і т.п.), екологічне навантаження визначається

поєднанням їх шкідливості і розпадом в природному середовищі. При швидкому біорозпаді відходи недовго займають місце і практично не надають шкідливого впливу як на навколишнє середовище, так і на людину.

Таким чином, методом логічних міркувань з використанням аналітичної схеми оцінки навантажень на навколишнє середовище за життєвим циклом (див. табл. 14.1) можна надати якісну екологічну оцінку будь-якого будівельного матеріалу. Дана схема дозволяє прогнозувати найбільш істотні ризики на кожному етапі життєвого циклу матеріалу - від видобутку сировини до знищення матеріалу.

За кордоном оціночні показники присвоюються матеріалу за наступними екологічними факторами: пошкодження екосистем, дефіцитність сировини (*дефіцит*), емісія шкідливих речовин в навколишнє середовище (*викиди*), витрати енергії (*споживання енергії*), здоров'я людини і «екологічне здоров'я» (*здоров'я*), а також становище з відходами (*відходи*). На схемі (рис. 14.3) наведена система цих показників для комплексної екологічної оцінки будівельних матеріалів.

Перелічені екофактори є показниками екологічної якості матеріалу або, іншими словами, є показниками екологічних властивостей матеріалу. Нижче наведені смислові значення даних показників, які широко використовуються сьогодні в світовій практиці екологічної оцінки будівельних матеріалів в рамках стандартів ISO 14000.

Пошкодження екосистем. Екосистемою вважається поєднання живих (рослини і тварини) і неживих компонентів (факторів), таких як ґрунт, повітря, вода, клімат і інші на обмеженій території. Під пошкодженням мається на увазі порушення рівноваги в екосистемі і зниження якості середовища. При цьому враховується пошкодження як екологічних, так і естетичних цінностей екосистеми. Порушення

динамічної рівноваги може тривати десятки або сотні років до того, як на цій території відновиться нова рівновага.

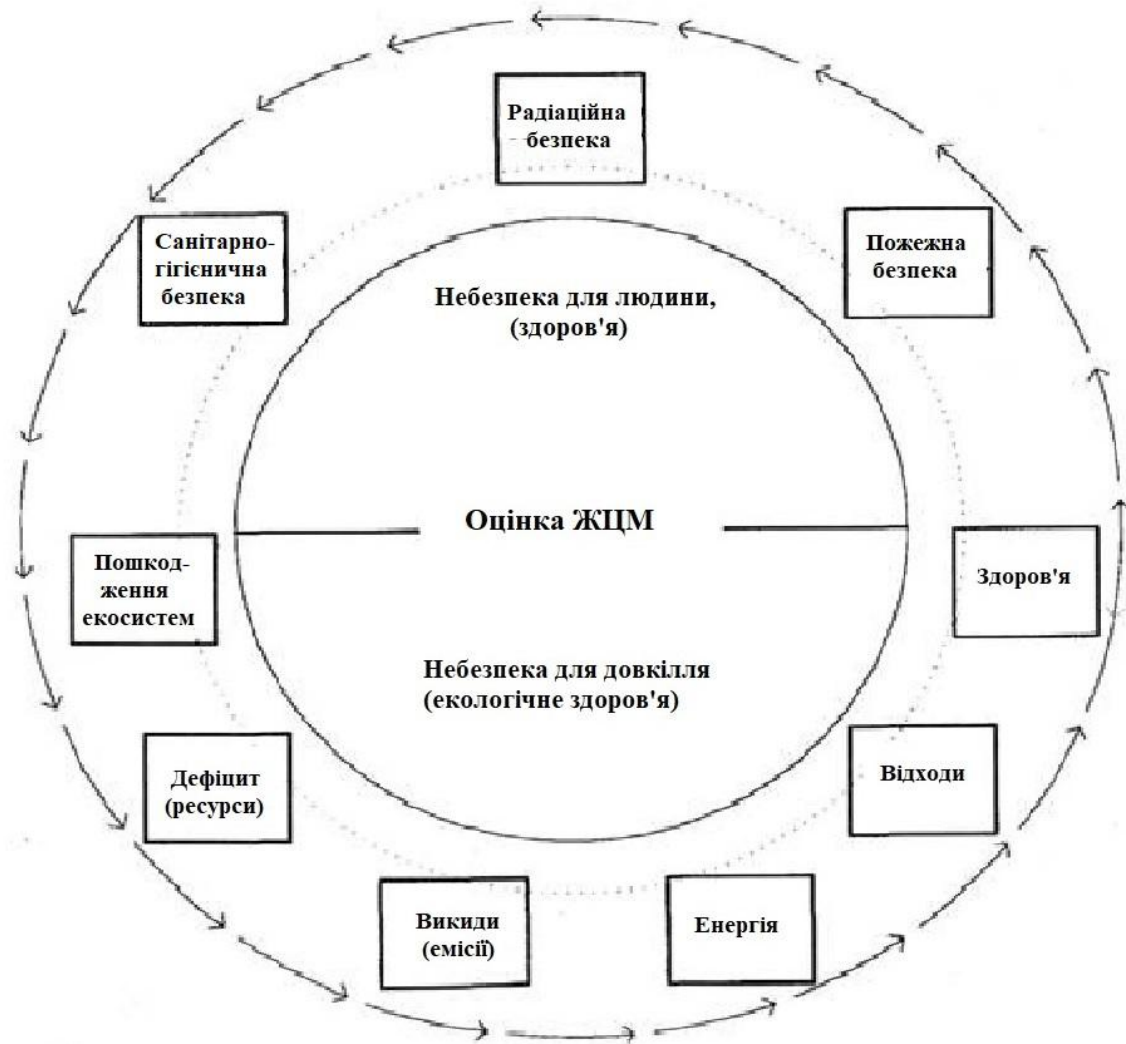


Рисунок 14.3 – Система показників для комплексної екологічної оцінки будівельних матеріалів

Дефіцит. З екологічної точки зору дефіцит означає, що вилучення ресурсу випереджає його заповнення природним середовищем. Запас багатьох сортів сировини кінцевий. Це відноситься до сировини як мінерального, так і органічного походження. Сьогодні вже простежується дефіцит якісних кам'яних матеріалів, нафти, вугілля, газу і т.д. Це невідновлювані (вичерпні) ресурси. Дерево, льон, пробка і т.п. –

поновлюване сировина. Швидкість кругообігу для неї знаходиться на порівнянному рівні зі швидкістю споживання. При теперішніх високих темпах споживання сировини швидкість кругообігу не повинна перевищувати 100 років.

Викиди. Маються на увазі викиди твердих, рідких і газоподібних шкідливих речовин в ґрунт, воду або повітря протягом життєвого циклу матеріалу. Особливо небезпечними вважаються викиди, що призводять до глобальних екологічних проблем: пошкодження озонового шару, виникнення парникового ефекту, випадіння кислотних дощів. Це можливо через виділення хлору, фторвуглеводнів при виробництві полімерних матеріалів і т.п.; викидів вуглекислого газу (CO_2); сірчистого газу (SO_2). Цим проблемам світове співтовариство приділяє особливу увагу, і вони враховуються в першу чергу. Наприклад, в Датському проекті з управління навколишнім середовищем в будівельному проєктуванні були зібрані дані щодо впливу на навколишнє середовище безлічі будівельних матеріалів. Фрагмент інформаційної бази даних стосовно викидів в межах ЖЦ конструкційних матеріалів представлений в табл. 14.3.

Використання при оцінці негативних впливів будівельних матеріалів за ЖЦ кількісних характеристик, наведених в табл. 14.3, підвищує об'єктивність екологічної оцінки матеріалів і дозволяє обґрунтувати їх вибір відповідно до вимог щодо захисту навколишнього середовища.

Перелік шкідливих речовин, що виділяються з будівельних матеріалів наведено в таблиці 14.4.

Про безпеку цих речовин можна судити за їх бальною оцінкою - класом безпеки. Для більшості з них, незважаючи на низький клас, можливі небезпечні наслідки для здоров'я людини. Наслідки впливу небезпечних хімічних речовин, що містяться в матеріалі, важко прогнозувати, оскільки недостатньо вивчено їх дію на різні вікові групи, їх синергетичний ефект та інше. Інформація щодо вмісту цих речовин за

даними результатів хімічного аналізу повинна надаватися в гігієнічному сертифікаті на матеріал. Отже, негативні впливи цих речовин на людину необхідно обов'язково враховувати вже на стадії вибору матеріалу, намагаючись уникати використання тих з них, які є небезпечними для здоров'я.

Таблиця 14.3 – Екологічна оцінка показників викидів конструкційних матеріалів, що використовуються в будівництві

Конструкція	Будівельний матеріал	Екофактор – викиди за показниками	
		CO ₂ – экв., г/м ²	SO ₂ – экв., г/м ²
Покриття / підлоги	Бетон	1608	6,26
	Дерев'яні балки	816	4,61
	Дерев'яні балки; бетонні з'єднання	821	4,86
	Збірні дерев'яні елементи	853	3,78
Плоскі дахи	Бетон	1530	8,17
	Бетон; бітумні матеріали	2 171	9,73
	Дерев'яні балки; бітумні матеріали	1059	6,61
	Дерев'яні балки; ПВХ	1266	6,86
Зовнішні стіни	Цегла; фіброцемент	1471	6,29
	Пісковик вапняковий	841	2,89
	Ніздрюватий бетон	940	3,18
	Дерев'яні стійки; обшивка деревом	574	3,10
	Дерев'яні стійки; фіброцемент	719	3,46

Таблиця 14.4 – Перелік шкідливих речовин, що виділяються з будівельних матеріалів

Речовини	Клас безпеки	Будівельні матеріали — джерело надходження в повітря приміщень небезпечних речовин
Ацетон	4	Лаки, фарби, клеї, шпаклівки, мастики, мастило для бетонних форм, пластифікатори для бетону
Бутилацетат	4	Лаки, фарби, мастики, шпаклівки, мастила для бетонних форм
Бутанол	4	Мастики, клеї, мастила, лінолеум, лаки, фарби
Бензол	2	Мастики, клеї, герлен, лінолеум, цемент і бетон з додаванням відходів, мастило для бетонних форм
Ксилоли	3	Лінолеум, клеї, герлен, шпаклівки, мастики, лаки, фарби, мастила
Пропилбензол	1	Клей АДМК, лінолеум ЛТЗ-33, мастика ТСК, мастика 51-Г-18
Нікель	2	Цемент, бетон, шпаклівка та інші матеріали з додаванням промислових відходів
Кобальт	1	Барвники і будівельні матеріали з додаванням промислових відходів
Формальдегід	2	ДСП, ПВП, ФРП, мастики, герлен, пластифікатори, шпаклівка, мастила для бетонних форм
Фенол	2	ДСП, ФРП, герлен, лінолеум на синтетичній основі, мастики, шпаклівка
Етилбензол	3	Шпаклівки, мастики, лінолеум на синтетичній основі, фарби, клеї, мастила для форм, пластифікатори, цемент, бетон з відходами
Хром	1	Цемент, бетон, шпаклівки та інші матеріали з додаванням промислових відходів
Стирол	2	Теплоізоляційні матеріали, оздоблювальні матеріали на основі полістиролу
Етилацетат	4	Лаки, фарби, клеї, мастики
Толуол	3	Лаки, фарби, клеї, шпаклівки, мастики, лінолеум на синтетичній основі та інші оздоблювальні матеріали
Вінілхлорид	1	Лінолеум, плитки, плівки та інші матеріали на основі вінілхлориду

Споживання енергії враховується на всіх стадіях життєвого циклу матеріалу. Воно означає, з одного боку, витрати дефіцитної сировини, а з іншого – викид шкідливих речовин, наприклад, вуглекислого газу («парниковий ефект»), оксидів азоту (найсильніші окислювачі, які призводять до утворення смогу), сірчистого газу (є причиною кислотних дощів) і т.д. Первинні енерговитрати для будівельних матеріалів, що найчастіше використовуються, наведені в табл. 14.5. Вказаних даних достатньо для екологічного аналізу матеріалу за цим оціночним критерієм.

Таблиця 14.5 – Приклад первинних енерговитрат будівельних матеріалів, що найчастіше використовуються, та їх екологічне зіставлення

Вид матеріалу	Первинні енерговитрати на видобуток та отримання матеріалу, кВт * год/м ³
Алюміній	7250
Полістирол	18900
Мінеральна вата	10000
Цемент	1700
Деревоволокнисті плити	800
Цегла керамічна	500
Газобетон	450
Вапняно-піщаний розчин	350
Деревні будівельні матеріали	180
Природні рослинні (з тростини, соломи, льону та інші)	9

Здоров'я. Вплив матеріалів на людину та навколишнє середовище оцінюється за інтегральним показником «здоров'я». Вплив будівельного матеріалу на здоров'я людини аналізується для кожного етапу життєвого циклу матеріалу.

Негативний вплив може мати місце:

- при видобутку сировини (наприклад, пил викликає різноманітні захворювання: алергію, астму, силікоз легенів у робітників);
- при виробництві (внаслідок технологічних процесів, можливих аварій та іншого);
- при будівництві (вплив розчинників фарб, волокон і т.д.);
- при експлуатації (в повітря приміщень виділяються небезпечні речовини, що впливають на здоров'я людини: формальдегід, радон та інші);
- при переробці відходів поблизу населених пунктів (вплив азбесту, пилу, газів від спалювання і т.д. на здоров'я людини).

Основними критеріями оцінювання прямої небезпеки матеріалу для людини залишаються санітарно-гігієнічні властивості і характеристики радіаційної та пожежної небезпеки. До санітарно-гігієнічних характеристик (СГХ) матеріалу за СанПіН відносяться: наявність у матеріалі шкідливих для здоров'я речовин, клас їх небезпеки (згідно з ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007); наявність антистатичних і бактеріостатичних властивостей; наявність запаху (бальна оцінка від 1 до 6 балів); дифузійна активність (ГДК пилу в повітрі робочої зони згідно з ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007). Пожежна небезпека оцінюється за показниками: горючість, займистість, поширення полум'я, димоутворювальна здатність та токсичність (група пожежної безпеки визначається за НПБ 244-97). Радіаційно-гігієнічні властивості матеріалу визначають за класом безпеки матеріалу: відповідно до вмісту в них природних радіонуклідів (ПРН) за НРБУ-97.

Відходи. Сучасна промисловість випускає тисячі найменувань різноманітної продукції. Причому до сфери матеріального виробництва залучається у багато разів більше вихідної сировини, ніж випускається готових продуктів. Наприклад, на випуск 1 т чавуну витрачаються 1,5–2 т, 1 т алюмінію – 3–10 т, 1 т нікелю – 5–10 т, 1 т вапна – 1,5–2 т, цементу –

1,4–1,7 т сировини. При цьому на різних стадіях технологічного процесу виникають відходи. Частина відходів втрачається зі стічними водами, з газами, що відходять, при пилкуванні твердих продуктів, що призведе до забруднення атмосфери, гідросфери, ґрунту. Для складування твердих відходів споруджуються спеціальні відвали і полігони, що займають цінні земельні площі.

На видалення відходів виробництва витрачаються, в середньому, 8-10 % вартості виробленої продукції. Транспортування, складування, концентрування, знешкодження, поховання, уловлювання відходів щорічно поглинають мільярди гривень. З іншого боку, відходи виробництва можуть стати потужним джерелом сировини для промисловості. Тому слід завжди враховувати можливість повторного використання будівельних матеріалів, зокрема, можливість їх переробки в нові матеріали.

Рівень негативного впливу для кожного екофактора може бути оцінений в балах:

- 3 бали – найбільший негативний вплив;
- 2 бали – середній за рівнем негативний вплив;
- 1 бал – найменший негативний вплив.

Результатом такого аналізу може бути зведена таблиця, яка відображає екологічну оцінку будівельного матеріалу (табл. 14.6).

Таким чином, сумарне навантаження на навколишнє середовище за шістьма переліченими екофакторами для різних будівельних матеріалів може становити від 6 до 18 балів. Мінімальному негативному впливу відповідає сума в 6 балів. Так можна оцінити, наприклад, матеріали з деревини. Причому, якщо використовувати заходи щодо зниження екологічних навантажень (див. табл. 14.1), то можна отримати суму балів і менше 6.

Таблиця 14.6 – Варіант оформлення результатів екологічної оцінки впливу будівельних матеріалів на навколишнє середовище

Вид будівельного матеріалу	Негативні ефекти від будівельного матеріалу на етапах його життєвого циклу						Екологічна оцінка, сума балів
	Пошкодження екосистем	Дефіцит	Викиди	Енергія	Здоров'я	Відходи	
Деревні	1	1	1	1	1	1	6
Природний камінь	3	2	1	2	1	1	10
Керамічні	2	1	1	3	1	1	9
Матеріали зі скляних та інших мінеральних розплавів	3	1	2	3	1	1	11
Металеві	3	2	3	3	2	1	14
На основі мінеральних в'язучих	3	1	2	3	2	2	13
На основі синтетичних полімерів	3	3	3	3	3	3	18
З використанням відходів	2	1	2	2	2	2	11

Для оцінки може бути використана шкала (табл. 14.7) сумарного екологічного навантаження матеріалу за його життєвим циклом на навколишнє середовище і людину. Відповідно до цієї шкали навантаження з сумою балів менше або дорівнює 6 відносяться до низьких, від 7 до 12 балів – до середніх, від 13 до 18 балів – до високих.

Таблиця 14.7 – Шкала сумарного екологічного навантаження будівельного матеріалу на навколишнє середовище і людину

Низьке навантаження						Середнє навантаження						Високе навантаження					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18

Практично жоден матеріал не може бути названий «екологічно чистим», тому що жоден матеріал не може бути виготовлений без витрат матеріальних ресурсів та енергії. Але аналізуючи життєвий цикл матеріалу, для кожного його виду можна виділити небажані, з екологічної точки зору, впливи на навколишнє середовище (тобто властивих матеріалу негативних екологічних якостей) і намагатися не застосовувати матеріали з високим рівнем навантаження (13–18 балів) на середовище і людину. Відмова від їх застосування буде стимулювати розвиток виробництв, що випускають матеріали екологічно безпечні для людини і довкілля.

При порівнянні різних аспектів впливу матеріалу на навколишнє середовище важливо врахувати, чи усуваються пошкодження завдані екосистемі, а якщо усуваються, то в який термін. Можливо, доцільніше поставити питання про невикористання матеріалу. Важливу роль при оцінці також відіграє наявність екологічних, технічних і економічних можливостей в країні, де матеріал буде застосовуватися. Загальним при оцінці і виборі матеріалу є необхідність завжди враховувати, що збільшення обсягу робіт, який обумовлений даними вибором, практично завжди призводить до збільшення обсягу проблем. Наприклад, при виборі оздоблювального матеріалу слід передбачити, які (і в якій кількості) допоміжні матеріали будуть потрібні для його надійного використання.

Застосування методу екологічної оцінки матеріалів за життєвим циклом дозволило надавати їм марку екологічної якості. Такі екологічні значки (етикетки, піктограми) ставляться на продукцію, яка відповідає вимогам безпеки для навколишнього середовища і людини. Поряд з екологічними марками ставляться також значки щодо випробування

матеріалу і гарантії якості. За такими піктограмами можна одержати інформацію щодо критеріїв оцінки матеріалу. Подібні значки стали новим елементом рекламних проспектів на будівельні матеріали. Приклади таких значків представлені в табл. 14.8.

Таблиця 14.8 – Приклади екологічного маркування будівельних матеріалів

	Протестований та визнаний придатним до використання Всесвітнім інститутом в Кельні		Знак якості RAL гарантує постійно контролюєму якість та безпеку мінеральних плит, у тому числі за протипожежною безпекою
	Екологічний		Оцінений за ЖЦМ - Скандинавська екологічна марка (із зображенням лебедя)
	Можливість вторинного використання		Придатні для компостування
	HYGENA -бактеріостатичне та фунгістатичне покриття поверхні лікарень, лабораторій, кухонь, підприємств		Ергономічність конструкцій
	Без вмісту поліхлорвінілу		Екологічно чистий матеріал

Завжди слід звертати увагу на те, за яким критерієм присвоєно знак «екологічний», і чи є про це відмітка в інформації на продукцію. Часто такий запис (без розшифровки значення) роблять деякі виробники і постачальники, щоб залучити до своєї продукції увагу споживачів.

Наявність таких марок в проспектах на продукцію має бути прокоментовано. Наприклад, для екологічної марки із зображенням білого лебедя в проспекті на продукцію розшифровується, що марка присвоєна

матеріалу, який протягом усього свого життєвого циклу (від вихідних матеріалів до вторинної переробки) відповідає критеріям і вимогам щодо викидів і випаровуванням (емісії), переробці відходів, а також витраті енергії і ресурсів.

Отже, усі матеріали присутні у теперішній час на ринку будівельної продукції можуть бути класифіковані за екологічними властивостями. Матеріалу, окрім екологічної марки, можна надати клас екологічної якості після екологічного оцінювання його властивостей за життєвим циклом. Зазвичай будівельним матеріалам, що мінімально навантажують навколишнє середовище і не містять у своєму складі небезпечних речовин, надається 1-й клас екологічної якості. У випадку, якщо навантаження на навколишнє середовище середні, матеріалу може бути наданий 2-й або 3-й клас. Матеріали з високими показниками навантаження та ті, що містять шкідливі для здоров'я речовини, вважаються неекологічними, і їх намагаються взагалі не застосовувати в житловому будівництві. Використання такої класифікації полегшує вибір матеріалів як для нового будівництва, так і реставрації.

14.3. Екологічна оцінка якості доломітового в'язучого за його життєвим циклом

В Україні наразі не впроваджена система екологічної оцінки будівельних матеріалів за їх життєвим циклом, тому актуальним є ретельне екологічне дослідження та оцінка безпеки усіх будівельних матеріалів, які потенційно можуть містити у своєму складі небезпечні для здоров'я речовини. Часто ця проблема залишається поза увагою не тільки спеціалістів в області будівельного матеріалознавства, але й навіть екологів.

Будівельні матеріали на основі магнезіальних в'язучих, які називають магнолітами, характеризуються низкою цінних властивостей, що необхідні для створення екологічних матеріалів:

- високою механічною міцністю при стисканні у початковий термін тверднення, а міцність на згин у 3–5 рази перевищує традиційні бетони;

- пожежною безпекою – при достатній масивності конструкції з магноліту витримують пожежу 5-ої категорії без деструкції матеріалу та виділення будь-яких канцерогенних речовин;

- малою діелектричною проникністю та електропровідністю – конструкції з магноліту використовуються для захисту від електромагнітного випромінювання, а їх поверхні не електризуються, що виключає утворення іскор;

- атмосферостійкістю, стійкістю до дії масел, нафтопродуктів і солей;

- фунгіцидністю та бактеріцидністю, що не дозволяє розвиватися грибкам і бактеріям, а гірко-солоний смак перешкоджає появі комах та гризунів;

- декоративністю - можливість імітування багатьох природних матеріалів, чому сприяє сумісність с різними пігментами та відмінна полірувальність.

Проте, не зважаючи на чисельні позитивні якості магнезіальних матеріалів, на сьогодні не можна говорити про їх широке розповсюдження в Україні. Це пов'язано з кількома причинами: високою ціною магнезіальних композицій, обумовленою значними витратами на виробництво магнезіальних в'язучих, та відсутністю покладів магнезиту $MgCO_3$ в нашій країні. Але магнезиту знайдена гідна альтернатива – доломіт, який являє собою подвійну вуглекислу сіль магнію і кальцію $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Необхідність збільшення в країні виробництва в'язучих і будівельних матеріалів відповідно до програм житлового будівництва

робить проблему використання місцевих сировинних ресурсів особливо актуальною. Основна мотивація проведення цих робіт пояснюється також тим, що в Україні є можливість розвитку виробництва магнезійних в'язучих з місцевих доломітів.

Отже, основою для створення магнезійних в'язучих є каустичний магнезит або доломіт. На відміну від традиційних видів в'язучих магнезійні в'язучі замішуються не водою, а розчинами хлорних та сульфатних солей магнію. Використання як замішувача розчину природного мінералу бішофіту $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, замість кристалічного хлориду магнію, дозволяє суттєво знизити собівартість в'язучого.

Беручі до уваги усе викладене вище, нами була розроблена схема оцінки навантаження на навколишнє середовище для доломітового в'язучого за його життєвим циклом, яка враховує як екологічні ефекти, так і стратегічні заходи щодо зниження навантаження на довкілля. Особливістю екологічної оцінки за життєвим циклом будівельних матеріалів на основі мінеральних в'язучих є необхідність інтегральної оцінки усього матеріалу – як в'язучого, так і замішувача. Схема оцінки навантаження на навколишнє середовище для доломітового в'язучого наведена в табл. 14.9.

Більш докладний аналіз отриманих результатів наведено нижче.

Видобуток сировини. Сумарні поклади родовищ доломіту, розташованих на території України, сягають майже 670 млн. т. Слід відзначити, що державним балансом запасів враховуються лише родовища доломітів для металургії, запаси яких складають менше 60 % від загальних запасів України. Найбільш великі поклади доломіту знаходяться у Донецькій обл. (Єленівське родовище – найбільше в Європі, до складу якого входять Докучаєвське, Ново-Троїцьке, Родніковське, Стельське та Ямське родовища), Житомирській обл. (Негребівське родовище), Тернопільській обл. (Завадівське родовище) та в Закарпатті (Кузинське

родовище). У Харківській обл. відоме Курульківське родовище доломітів та доломітизованих вапняків, що придатні для одержання будівельних матеріалів.

Таблиця 14.9 – Аналітична схема оцінки за життєвим циклом навантаження на навколишнє середовище для в'язучого на основі каустичного доломіту та бішофіту

Критерій оцінки	Екологічний ефект	Можливі стратегічні заходи щодо зниження навантаження на довкілля
1	2	3
Видобуток сировини		
Вичерпність природної сировини	Доломіт та бішофіт мають величезні прогнозні ресу-рси в Україні.	Оптимальне використання сировини. Застосування відходів подрібнення доломітових гірських порід, що утворюються при одержанні доломітових металургійних флюсів.
Порушення ландшафту, пошкодження екосистем, утворення відходів	Видобуток доломітової та бішофітової сировини є травмуючим фактором для ландшафтів.	Найпростіший спосіб рекультивації – зрівняння поверхні (засипка кар'єрів та вирівнювання відвалів).
Транспортування		
Енергоємність транспортування	Поклади, як доломітової, так і бішофітової сировини, мають вигідне географічне розташування та знаходяться в регіонах з добре розвинутою інфра-структурою та промисловістю.	Оптимізація енерговитрат.

Продовження табл. 14.9

1	2	3
Одержання каустичного доломіту		
Енергоспоживання	Температура випалу каустичного доломіту дорівнює 700-750 °С, що у 2 рази нижче, аніж відповідний показник для випалу клінкеру портландцементу	Зниження температури напіввипалу доломіту за рахунок використання лужновмісних добавок
Можливі шкідливі викиди	Заводи з випалу в печах доломіту відносяться до I класу (найбільш небезпечні) відповідно до класифікації підприємств промисловості будівельних матеріалів за ступенем небезпеки для навколишнього середовища.	Розмір захисної зони для підприємства I класу небезпеки складає 1000 м. Розміри санітарно-захисних норм можуть зменшуватися для підприємств, що використовують більш досконалі технології.
Виготовлення будівельних матеріалів, будівництво		
Вплив на навколишнє середовище та здоров'я людей	Дозволяє зв'язувати різні відходи (тирсу, костру, цегляний бій та інш.)	Не застосовувати добавки шкідливі для здоров'я людини.
Можливість поєднання з іншими матеріалами	Магнезіальний цемент не можна застосовувати в залізобетонних конструкціях, оскільки він спричиняє підвищену корозію металів. Каустичний доломіт може зв'язуватися з великою кількістю наповнювачів та пігментів, як неорганічного, так і органічного походження.	При виготовленні виробів зі сталлюю арматурою, що працюють в контакті з доломітовим в'язучим, для захисту арматури від корозії доцільно застосовувати спеціальні захисні покриття.

Закінчення табл. 14.9

1	2	3
Експлуатація		
Термін служби	Може бути скорочений внаслідок низької водостійкості	Модифікування матеріалу з метою підвищення водостійкості.
Емісія шкідливих речовин	Відсутня	
Здатність протидіяти несприятливим факторам	Вироби на основі каустичного доломіту є високоміцними, стійкими до стирання, вогнестійкими, безіскровими, атмосферостійкими, бактерицидними та фунгіцидними	Використання позитивних властивостей матеріалу в будівництві
Утилізація		
Знищення та повторне використання	Можна подрібнювати та використовувати як крупний та дрібний заповнювач	Розробка методів утилізації та повторного використання

В Україні вже багато років розробляються родовища доломітів, що використовуються для виробництва матеріалів, які споживаються металургійною промисловістю. Історично так склалося, що за час роботи підприємств накопичилося величезна кількість відходів – здебільшого дрібних фракцій доломітів, які знаходяться у відвалах. Так, наприклад, площа земель, що займається усіма відвалами Докучаєвського флюсо-доломітового комбінату, що переробляє доломіт на вогнетривкі матеріали для металургійної промисловості, складає 1183,3 га, у тому числі під відвалами вскришних порід – 1083 га. Усього станом на 01.01.2000 р. у відвалах комбінату накопичено 515749 тисяч тон відходів. Такі відходи є цінною сировиною для виробництва доломітових в'язучих. Використання відходів, тобто відсіву фракції ≤ 10 мм, створює значні переваги у

порівнянні з технологіями, що базуються на застосуванні природної сировини. До них відносяться: зменшення енергетичних витрат за рахунок виключення операції подрібнення вихідної сировини; відсутність необхідності застосовування дорогокоштовного подрібнювального обладнання; звільнення земельних площ, що відводяться для розташування відвалів; покращення санітарно-гігієнічних умов праці.

В Україні відкладення соленосних формацій бішофіту розташовано в Дніпровсько-Донецькій впадині – Полтавська та Новоподільська бішофітові площі. Наприклад, Новоподільське родовище (Чернігівська обл.) має 1171,7 млн. т. прогнозних ресурсів сирої руди бішофіту. Ці запаси практично невичерпні. В Полтавській області відоме Затурінське родовище з величезними прогнозним ресурсами бішофітової сировини, причому розчин бішофіту зазвичай є супутнім продуктом газовидобування. Висока якість цієї сировини з погляду промислової переробки, а також зручне географічне розташування та розвинута інфраструктура регіону, дозволяють розглядати Затурінське родовище бішофіту як високоперспективне та економічно вигідне для експлуатації.

Переважно розробка родовищ доломіту здійснюється у відкритий спосіб. Цей процес може бути поділений на 5 операцій – видалення покривного шару, буріння, підрив, вилучення, переміщення на переробне підприємство. Видобуток зазвичай здійснюється за допомогою вибухового методу. Глиби подрібнюють на фрагменти діаметром від 150 до 300 мм просто на місці видобутку, після чого сортують за твердістю та чистотою на три сорти.

Оскільки видобуток доломітової сировини здійснюється у відкритий спосіб, то цей процес є дуже травмуючим фактором для ландшафтів. При цьому способі розробки родовищ майже 25 % видобутого матеріалу складають відходи виробництва.

Однією з найважливіших фізичних властивостей бішофіту є його гігроскопічність, яка дозволяє ефективно використовувати цю особливість для видобутку методом підземного розчинення – найлегшим способом вилучення солі з надр. Закачування води спричиняє розчинення солі, внаслідок чого утворюються каверни – великі, заповнені ропою простори в копальнях. Домішки, такі як гіпс та глини, не розчиняються і залишаються в кавернах. В процесі відпрацьовування пласту в такий спосіб на поверхню витягується 84–85 % солі.

Таким чином, властивістю, що погіршує екологічні характеристики доломітового в'язучого, є травмуючий ландшафт та підземний простір видобуток сировини,

Транспортування.

Доступність і поширення доломітової та бішофітової сировини, наближення сировинної бази до споживача виключають далекі перевезення і створюють додаткові економічні стимули.

Одержання каустичного доломіту. Технологічні переваги виробництва і зменшення енергетичних витрат (в кілька разів) дозволяють знизити собівартість виробництва магнезійного цементу не менше, ніж в три рази в порівнянні з портландцементом. Температура випалу магнезійного цементу в два рази нижче, ніж для портландцементу, що суттєво знижує енерговитрати та усуває необхідність футерування печей дорогими високовогнетривкими матеріалами. Окрім того, температура напіввипалу доломіту може бути знижена ще на 100 °С за рахунок використання добавок-інтенсифікаторів випалу. У зв'язку з однокомпонентним складом значно спрощується технологічна схема виробництва, відпадає потреба в приготуванні сировинної суміші, тонкому подрібненні, усередненні, гомогенізації.

Виготовлення будівельних матеріалів, будівництво. На основі магнезійних в'язучих можна виготовлювати ефективні будівельні

матеріали з використанням місцевих та недефіцитних наповнювачі (деревинних відходів, цегляного бою, відходів доломітового виробництва та інш.)

В умовах експлуатації доломітове в'язуче контактує зі сталевією арматурією, яка піддається корозії в середовищі в'язучого, оскільки його лужність знаходиться в межах 9,1–9,8. Для захисту арматури та запобігання корозії при використанні доломітових в'язучих доцільно застосовувати цементно-казеїнові покриття з інгібіторами, а також цементно-латексні, цементно-полістирольні та бітумні покриття.

Експлуатація

Однією з суттєвих характеристик, що обмежує функціональне застосування магнезіальних та доломітових в'язучих, є їх низька водостійкість. Але введення модифікуючих добавок на основі фосфатовмісних сполук повністю усуває неводостійкість даних матеріалів і переводить їх з класу в'язучих повітряного тверднення до гідралічних в'язучих.

Серед багатьох будівельних матеріалів і виробів магнезіальні відрізняються тим, що поряд з їх високою екологічністю вони мають також різко виражений оздоровчий ефект. Ефект обумовлений тим, що як замішувач застосовується розчин бішофіту, який виділяє в навколишнє середовище мікроелементи і речовини типові для морської води, і таким чином, за рахунок природної іонізації повітря створює в приміщенні атмосферу наближену до атмосфери морського узбережжя. Висока концентрація бішофіту у складі матеріалу дозволяє підтримувати рівновагу вологості у приміщенні – при високій концентрації вологи частина її поглинається, при надмірній сухості волога випаровується (матеріал ніби "дихає").

В'язучі матеріали замішані бішофітом є гігієнічними, біоцидними, біостійкими, "неістівними" для гризунів, мікроорганізмів. Що особливо

важливо, бішофіт блокує розмноження цвілевих грибків в товщі і на поверхні стін. Спори цвілевих грибків є сильними алергенами і шкідливі для здоров'я людини, особливо дітей, що робить проблему боротьби з цвіллю на стінах житлових приміщень все більш актуальною.

Утилізація

Будівельні матеріали на основі доломітових в'язучих можна подрібнювати та повторно використовувати як крупні та дрібні заповнювачі.

Таким чином, методом логічних міркувань з використанням аналітичної схеми оцінки навантаження на навколишнє середовище за життєвим циклом можна надати якісну екологічну оцінку будь-якому будівельному матеріалу. Дана схема дозволяє прогнозувати найбільш суттєві ризики на кожному етапі життєвого циклу матеріалу – від видобутку сировини до знищення матеріалу та розробляти стратегічні заходи щодо зниження навантаження на довкілля.

Отже, екологічна ефективність будь-якого матеріалу може бути підвищена внаслідок усунення негативних впливів на довкілля, що виявляються за допомогою викладеної вище схеми.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОДІАГНОСТИКИ

1. Що називається в'язучими речовинами?
2. Класифікація неорганічних в'язучих речовин.
3. Які в'язучі речовини називаються повітряними? Приклади повітряних в'язучих речовин.
4. Які в'язучі речовини називаються гідравлічними? Приклади гідравлічних в'язучих речовин.
5. Які в'язучі речовини називаються кислотостійкими? Приклади кислотостійких в'язучих речовин.
6. Які в'язучі речовини називаються в'язучими автоклавного тверднення? Приклади в'язучих речовин автоклавного тверднення.
7. У якому вигляді можна застосовувати в'язучі речовини?
8. Основні фізико-механічні і технічні властивості в'язучих речовин.
9. Що таке нормальна густина і чим вона характеризується?
10. Що таке тужавіння в'язучих речовин? Чим характеризується процес тужавіння в'язучих речовин?
11. Що таке марка цементу?
12. Роль тепловиділення при гідратації в'язучих речовин.
13. Що називають гіпсовими в'язучими матеріалами? Їх класифікація.
14. Сировина для виробництва гіпсових в'язучих.
15. Умови утворення α -полугідрату кальцію.
16. Умови утворення β -полугідрату кальцію.
17. У чому відмінність α -полугідрату кальцію від β -полугідрату кальцію?
18. Види низьковипалених гіпсових в'язучих.
19. Способи отримання низьковипалених гіпсових в'язучих.
20. Механізм тверднення низьковипалених гіпсових в'язучих.

21. Области застосування низьковипалених гіпсових в'язучих.
22. Види високовипалених гіпсових в'язучих.
23. Способи отримання високовипалених гіпсових в'язучих.
24. Механізм тверднення високовипалених гіпсових в'язучих.
25. Области застосування високовипалених гіпсових в'язучих.
26. Ресурсо- і енергозберігаючі технології виробництва гіпсу.
27. Що називається повітряним вапном?
28. Види повітряного вапна.
29. Сировина для виробництва повітряного вапна.
30. Вимоги до сировини для виробництва повітряного вапна.
31. Виробництво повітряного вапна.
32. Фізико-хімічні процеси, що відбуваються при випал вапняку.
33. Умови дисоціації вапняку.
34. Гасіння вапна.
35. Добавки, що впливають на швидкість гасіння.
36. Що називається пушонкою?
37. Схема гасіння вапна в пушонку.
38. Що таке вапняне тісто?
39. Схема гасіння вапна в тісто.
40. Умови застосування меленого негашеного вапна.
41. Процеси, що відбуваються при твердненні меленого негашеного вапна.
42. Основні фізико-механічні і технічні властивості повітряного вапна.
43. Области застосування повітряного вапна.
44. Сировина для виробництва магнезійних в'язучих?
45. Отримання каустичного магнезиту.
46. Отримання каустичного доломіту.
47. Замішувачі для магнезійних в'язучих матеріалів.

48. Фізико-хімічні процеси, що протікають при випалі доломіту.
49. Фізико-хімічні процеси, що протікають при випалі каустичного магнезиту.
50. Особливості тверднення магнезійних в'язучих.
51. Основні фізико-механічні та технічні властивості магнезійних в'язучих матеріалів.
52. Області застосування магнезійних в'язучих речовин.
53. Гелевий цемент.
54. Що таке портландцемент, клінкер?
55. Характеристики клінкеру портландцементу.
56. Хімічний склад клінкеру портландцементу.
57. Мінералогічний склад клінкеру портландцементу.
58. Класифікація портландцементу по мінералогічному складу.
59. Сировинні матеріали для виробництва портландцементу.
60. Способи виробництва портландцементу, недоліки і переваги.
61. Роль гіпсу при виробництві портландцементу.
62. Роль стадії різкого охолодження клінкеру портландцемент.
63. Реакції гідратації основних клінкерних мінералів.
64. Теорія тверднення Ле Шательє.
65. Теорія тверднення Міхаелісу.
66. Теорія тверднення Байкова.
67. Основні фізико-механічні і технічні властивості портландцементу.
68. Області застосування портландцементу.
69. Різновиди портландцементу.
70. Спеціальні цементы.
71. Активні мінеральні добавки, їх класифікація.
72. Пуцолановий портландцемент і області його застосування.

73. Шлаки, їх класифікація і застосування в цементній промисловості.

74. Виробництво і застосування шлакопортландцементу.

75. Ресурсо- і енергоощадні технології виробництва портландцементу.

76. Глиноземний цемент і його різновиди.

77. Вплив окремих оксидів на властивості глиноземного цементу.

78. Хімічний і мінералогічний склад глиноземного цементу.

79. Сировина для виробництва глиноземного цементу.

80. Способи отримання глиноземного цементу.

81. Основні фізико-механічні і технічні властивості глиноземного цементу.

82. Застосування глиноземного цементу.

83. Високоглиноземний цемент і його властивості.

84. Механізм тверднення глиноземного цементу і реакції гідратації.

85. Кислототривкі цементи і їх застосування.

86. Тверднення кислототривких цементів.

87. Основні фізико-механічні і технічні властивості.

88. Класифікація в'язучих речовин автоклавного тверднення.

89. У яких випадках застосовується автоклавна обробка?

90. Добавки-інтенсифікатори процесів тверднення.

91. Способи підвищення довговічності виробів автоклавного тверднення.

92. Області застосування автоклавних в'язучих матеріалів.

93. Різновиди цементів спеціального призначення.

94. Ферімагнітні цементи: сировинні матеріали, виробництво, основні фізико-технічні властивості та застосування.

95. Корозійностійкі барійвмісні цементи: сировинні матеріали, виробництво, основні фізико-технічні властивості та застосування.

96. Вогнетривкі цемент: сировинні матеріали, виробництво, основні фізико-технічні властивості та застосування.

97. Радіаційностійкий барійвмісний цемент: сировинні матеріали, виробництво, основні фізико-технічні властивості та застосування.

98. Наведіть основні положення хімії в'язучих речовин.

99. Наведіть положення теорії Журавльова, що характеризують прояв в'язучих властивостей різними оксидними сполуками, її недоліки та обмеження.

100. Як розглядає прояв в'язучих властивостей Бацанов?

101. Що таке електронегативність і як вона пов'язана з властивостями сполук?

102. В чому полягає концепція електронегативності Федорова?

103. Як за допомогою концепції електронегативності можна прогнозувати наявність в'язучих властивостей та умови їх прояву для оксидних сполук?

104. Як класифікуються будівельні матеріали за ступенем впливу на навколишнє середовище ?

105. Які методи оцінки будівельних матеріали за ступенем впливу на навколишнє середовище Вам відомі?

106. За якими критеріями здійснюється екологічне оцінювання будівельного матеріалу ?

107. Що таке життєвий цикл будівельного матеріалу?

108. Яка методика екологічної оцінки будівельного матеріалу за його життєвим циклом?

109. Наведіть принципову схему оцінки екологічних ефектів за життєвим циклом будівельного матеріалу. Надайте стислу характеристику кожного етапу.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Виробництво композиційних матеріалів на основі в'язучих речовин : навч. посібник [Електронний ресурс] / Г. М. Шабанова, А. М. Коргодська, О. М. Борисенко та ін. – Харків, 2023. – 239 с. – Режим доступу: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/72591>

2. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навчальний посібник: у 2 ч. – Ч. 1 : Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів / Л. Л. Брагіна [та ін.]; ред. М. І. Рищенко; Харківський політехнічний ін-т, нац. техн. ун-т. – Харків : Підручник НТУ «ХПІ», 2012. – 332 с.

3. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навчальний посібник: у 2 ч. – Ч. 2 : Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів / О. Ю. Федоренко [та ін.]; ред. М. І. Рищенко; Харківський політехнічний ін-т, нац. техн. ун-т. – Харків : Підручник НТУ «ХПІ», 2015. – 336 с.

4. Пащенко О. О. В'язучі матеріали: підручник / О. О. Пащенко. – Київ : Вища школа, 1990. – 440 с.

5. Енергоресурсозберігаючі мінеральні в'язучі речовини та композиційні будівельні матеріали на їх основі: монографія / Пушкарьова К. К., Дворкін Л. Й., Шабанова Г. М. та ін. – Київ : Задруга, 2014. – 272 с.

6. Сучасні будівельні матеріали і конструктивні системи для зведення доступного житла та об'єктів інфраструктури: монографія / Пушкарьова К. К., Бамбура А. М., Шабанова Г. М. та ін. – Київ : Вік-Принт, 2015. – 265 с.

7. Шабанова Г. М. В'язучі матеріали: текст лекцій / Г. М. Шабанова, А. М. Корогодська. – Харків : НТУ «ХП», 2012. – 150 с.
8. Нові матеріали і технології їх отримання: підручник / Геворкян Е. С., Семченко Г. Д., Тимофеева Л. А., Нерубицький В. П. – Харків : Діса плюс, 2015. – 344 с.
9. Гоц В. І. Бетони і будівельні розчини : підручник / В. І. Гоц. – Київ: ТОВ УВПК «ЕксОб», Київ: КНУБА, 2003. – 472 с.
10. Захарченко П.В. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали: підручник / П.В. Захарченко, Ю.О. Галаган, О.М. Гавриш. – Київ : КНУБА, 2005. – 512с.
11. Ресурсозбереження і сировинні матеріали силікатних виробництв: навчальний посібник / А. В. Свідерський, Л. П. Черняк, В. Г. Сальник та ін. – Київ : НТУ «КП», 2015. – 92 с.
12. Толмачов С. М. «Будівельне матеріалознавство. Кам'яні матеріали, розчини та бетони на основі неорганічних в'язучих: підручник / С. М. Толмачов, О. А. Беліченко . – Харків: «НТМТ», 2018. – 240 с.
13. Троян В. В. Технологічні основи підвищення та прогнозування довговічності бетонів для масивних споруд: монографія / В. В. Троян. – Київ : ТОВ НВП «Інтерсервіс», 2017. – 238 с.
14. Шабанова Г. М. Практикум. В'язучі матеріали з дисципліни «Загальна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» / Г. М. Шабанова. – Харків : Підручник НТУ «ХП», 2014. – 220 с.
15. Дворкін Л. Й. Випробування бетонів і будівельних розчинів Проектування їх складів : навчальний посібник / Л. Й. Дворкін. – Київ : Основа, 2014. – 304 с.
16. Основи моделювання в ергономіці, екології і хімічній технології: монографія [Електронний ресурс] / С. М. Логвінков, Г. Д. Коваленко, О. Б. Скородумова та ін.; за заг. ред. д-ра техн. наук, професора С. М. Логвінкова. – Харків : ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2017. – 326 с.

17. Гідроізоляційні цементні композити проникної дії: монографія / А. А. Плугін, Т. О. Костюк, О. Ю. Прищин та ін. – Харків: Колегіум, 2018. – 268 с.

18. Кривенко П. В. Пластифіковані бетони і розчини на основі цементів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: монографія / Кривенко П. В., Р. Ф. Рунова, І. І. Руденко. – Київ : Видавництво Ліра-К, 2022. – 392 с.

19. Голеус В. І. Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології : навчальний посібник / В. І. Голеус, О. В. Карасик. – Дніпропетровськ : Вид-во «Літограф», 2016. – 160 с.

20. Толмачов С. М. Виробництво будівельних та дорожньо-будівельних матеріалів: навчальний посібник / С. М. Толмачов, С. В. Оксак, О. А. Беліченко та ін. – Харків : Бровін О.В., 2022. – 180 с.

21. Керамічні матеріали на основі відходів вугільної промисловості : монографія / Г. В. Лісачук, Л. П. Щукіна, О. Ю. Федоренко, В. В. Цовма. – Харків : НТУ «ХПІ», 2016. – 140 с.

22. Електричні впливи на бетон (електрообробка та захист від електрокорозії бетонів, виробів і конструкцій із них) : монографія / Плугін О. А., Борзяк О. С., Мартинова В. Б., Халюшев О. К. – Харків; Макіївка: Форт, 2013. – 300 с.

23. Логвінков С. М. Основи технологічних систем : навчальний посібник для студентів напряму підготовки 6.030504 «Економіка підприємства» / С. М. Логвінков, О. М. Борисенко. – Харків : ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2015. – 308 с.

24. Технічна кераміка від керамічних експертів (англ. мовою) [Електронний ресурс]. – 2017. – Режим доступу: <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/>

25. Хімія і технологія тонкої технічної кераміки: Науково-допоміжний перелік літератури [Електронний ресурс]. – 2017. – Режим доступу: <http://bibl.lti-gti.ru/docs/pdf/keram.pdf>

НОРМАТИВНІ ДОКУМЕНТИ

1. ДСТУ Б В.2.7-32-95. Будівельні матеріали. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови. Чинний від 01.01.1996.

2. ДСТУ Б В.2.7-46:2010 Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. Чинний від 01.09.2011.

3. ДСТУ Б В.2.7-82:2010 Будівельні матеріали. В'язучі гіпсові. Технічні умови. Чинний від 01.03.2011.

4. ДСТУ Б В.2.7-91-99. Будівельні матеріали. В'язучі мінеральні. Класифікація. Чинний від 01.03.1999.

5. ДСТУ Б В.2.7-90:2011. Вапно будівельне. Технічні умови. Чинний від 01.10.2012.

6. ДСТУ Б В.2.7-18-95 Будівельні матеріали. Бетони легкі. Загальні технічні умови. Чинний від 01.07.1995.

7. ДСТУ Б В.2.7-23-95. Розчини будівельні. Загальні технічні умови. Чинний від 01.01.1996.

8. ДСТУ Б В.2.7-43-96 Бетони важкі. Технічні умови. Чинний від 01.01.1997.

9. ДСТУ Б В.2.7-171:2008 Будівельні матеріали. Добавки для бетонів і будівельних розчинів. Загальні технічні умови (EN 934-2:2008, NEQ). Чинний від 01.04.2010.

10. ДСТУ Б В.2.7-96-2000. Суміші бетонні. Технічні умови. Чинний від 01.07.2000.

11. ДСТУ Б В.2.7-45:2010 Будівельні матеріали. Бетони ніздрюваті. Загальні технічні умови. Чинний від 01.01.2017.

12. ДСТУ Б В.2.7-80:2008 Будівельні матеріали. Цегла та камені силікатні. Технічні умови. Чинний від 01.01.2010.

13. ДСТУ Б В.2.7-53:2014 Вироби волокнистоцементні хвилясті. Технічні умови. Чинний від 01.04.2015.

14. ДСТУ EN 520:2017 Гіпсокартонні плити. Визначення, вимоги та методи випробування (EN 520:2004+A1:2009, IDT). Чинний від 25.10.2017.

15. ДСТУ Б В.2.7-61:2008 Будівельні матеріали. Цегла та камені керамічні рядові і лицьові. Технічні умови (EN 771-1:2003, NEQ). Чинний від 01.07.2009.

ТЕРМІНОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК

Активні мінеральні добавки – добавки, які мають самостійну або приховану гідравлічну активність, або пуцоланічну дію (добавки-наповнювачі або добавки-замінники частини цементу).

Активність (міцність) цементу – фактична міцність на стиск зразків зі стандартного цементного розчину, виготовлених і випробуваних у стандартних умовах, встановлених нормативним документом.

Бетон – композиційний матеріал, що одержується в результаті тверднення в'язучої системи з крупним і дрібним заповнювачем.

Будівельно-технічні властивості цементу – сукупність властивостей цементу, що характеризують його здатність утворювати в результаті тверднення міцний і довговічний цементний камінь.

Вимірювальний прилад – засіб вимірювання, який служить для відтворення вимірювальної інформації у формі, доступній для сприйняття спостерігачем.

Випробування – технічна операція, що полягає у встановленні однієї або декількох характеристик продукції, процесу чи послуги відповідно до встановленої процедури.

Високоекзотермічне вапно – вапно з температурою гасіння вище 70 °С.

Водовідділення цементу – кількість води, що відокремилася при розшаруванні цементного тіста внаслідок осадження цементу.

Водопотреба цементу – водоцементне відношення, при якому досягається нормована рухливість стандартного цементного розчину.

Водоцементне відношення (В/Ц) – відношення маси води замішування до маси цементу.

Вологість – вміст вологи в матеріалі в даний конкретний момент, віднесений до одиниці маси матеріалу в сухому стані.

В'язуча композиція – в'язучі системи у поєднанні з іншими матеріалами.

В'язучі речовини – порошкоподібні матеріали, які утворюють при змішуванні з водою або іншими рідинами пластичну легкоукладальну масу, яка через фізико-хімічні процеси спочатку втрачає пластичність (тужавіє), а потім з часом твердне, перетворюючись на міцне каменеподібне тіло.

В'язкість – одна із властивостей рідини, пов'язана з її внутрішньомолекулярною будовою. Характеризує величину сил тертя, які виникають при переміщенні одного шару рідини щодо іншого.

Гасіння вапна – процес взаємодії вапна з водою, при якому вапно перетворюється на гідрат.

Гідравлічна активність мінеральних добавок – маса гідроксиду кальцію (у перерахунку на СаО, мг), сорбованого із розчину протягом 30 діб з розрахунку на 1 г добавки.

Гідратація цементу – хімічна взаємодія цементу з водою з утворенням кристалогідратів.

Гіпсові в'язучі речовини – матеріали, що складаються з напівводного гіпсу або ангідриду.

Загальнобудівельний цемент – цемент, основною вимогою до якого є забезпечення міцності і довговічності бетонів.

Замішування цементу – змішування цементу з водою.

Заповнювач – поєднання в'язучої системи з крупними і дрібними фракціями природних або техногенних матеріалів.

Засоби вимірювань – технічні засоби, що використовуються при вимірюваннях і мають нормовані метрологічні властивості.

Кінець тужавіння – час з моменту замішування цементу водою до моменту, коли сталева голка приладу Віка проникає в цементне тісто не більше ніж на 1 мм.

Контрольні випробування цементу – випробування, які проводять для контролю якості цементу з метою визначення його відповідності до встановлених вимог.

Корозійна стійкість бетонів – здатність матеріалу зберігати фізико-механічні властивості в агресивному середовищі.

Лабораторна проба цементу – частина об'єднаної проби, призначена для проведення випробувань.

Марка цементу – показник міцності цементу на вигин і стиск. Вона є головною технічною характеристикою цементу і необхідна при розрахунку і призначенні складів бетону і розчинів.

Метод випробування – встановлені технічні правила проведення випробувань.

Метод повітропроникності – метод, заснований на вимірюванні опору, який чинить ущільнений шар цементу повітрю, просочуючись через нього.

Мінеральна добавка до цементу – матеріал, що вводиться в цемент з метою досягнення певних показників якості та/або економії паливо-енергетичних ресурсів.

Мінеральне (неорганічне) в'язуче – порошкоподібна речовина, що має здатність при змішуванні з водою утворювати пластичну масу, застигаючи в міцне каменоподібне тіло.

Морозостійкість цементу – здатність цементного каменю протистояти багатократному попереминому заморожуванню і відтаванню.

Наповнювач – тонкодисперсний заповнювач, розмір частинок якого сумісний з розміром частинок в'язучої речовини.

Насипна щільність – характеристика матеріалів у пухконасипному стані (порошки, гранули, продукти дроблення та ін.) з урахуванням усього об'єму, включаючи порожнистість між частинками.

Неактивні мінеральні добавки – добавки до портландцементу, які

застосовуються тільки як мікронаповнювачі.

Низькоекзотермічне вапно – вапно з температурою гасіння нижче 70 °С.

Нормальна густина цементного тіста – кількість води у відсотках (від маси цементу), при якій досягається нормативна консистенція цементного тіста.

Об'єднана проба цементу – проба цементу, утворена шляхом ретельного змішування всіх точкових проб, що відносяться до частини партії.

Об'ємна вага сипких матеріалів, або об'ємна насипна вага – це вага одиниці об'єму матеріалу в природному стані.

Основні компоненти цементу – клінкер, гіпс або його похідні, а також мінеральні добавки, вміст яких у цементі становить понад 5 % маси.

Партія цементу – певна кількість цементу одного виду і класу міцності (марки), що виготовлена одним підприємством за однією технологією в однакових умовах і що одночасно подана до приймання та оформлена одним документом про якість.

Питома вага цементу – це вага одиниці об'єму цементного порошку в абсолютно щільному стані, тобто без пор і порожнеч.

Питома поверхня подрібненої (порошкоподібної) речовини – сумарна поверхня всіх зерен, що містяться в 1 м.

Пластифікуючі мінеральні добавки – дисперсні мінеральні речовини, здатні при змішуванні з водою утворювати колоїдний клей і фізично зв'язувати велику кількість води.

Повітряне вапно – в'язуче, отримане помірним випаленням (що не доводить до спікання) карбонатних порід, які містять до 8 мас. % глинистих домішок.

Пористість – ступінь заповнення об'єму матеріалу порами.

Портландцемент – цемент, отриманий на основі

портландцементного клінкеру.

Похибки вимірювання – результати взаємного накладення помилок, що викликаються різними причинами:

- похибками, що виникають при користуванні приладом і зчитуванні результатів вимірювань;
- похибкою самих вимірювальних приладів;
- похибками від недотримання умов вимірювання.

Початок тужавіння – час з моменту замішування цементу водою до моменту, коли сталева голка приладу Віка, плавно занурюючись в тісто, проникає в нього на глибину 38–39 мм, тобто не доходить до скляної підставки на 1–2 мм.

Проба цементу – кількість цементу, відібрана від контрольованої частини партії для проведення випробувань.

Пуцоланічна активність мінеральної добавки – здатність добавки зв'язувати СаО в низькоосновні гідросилікати кальцію.

Речовий склад цементу – вміст основних компонентів у цементі, що виражається у відсотках його маси.

Рівномірність зміни об'єму цементу – властивість цементу в процесі тверднення утворювати цементний камінь, деформація якого не перевищує значень, встановлених нормативними документами.

Розширення цементу – збільшення лінійних розмірів цементного каменю при твердінні.

Рухливість (консистенція) розчинної суміші – здатність розтікатися під дією власної ваги або прикладених до неї зовнішніх сил.

Середня лабораторна проба – найменша кількість матеріалу, необхідна для визначення випробування.

Середня проба цементу – невелика кількість матеріалу, відповідна за своїми фізичними, хімічними і механічними властивостями до всієї партії цементу.

Ситовий аналіз – поділ порошку за розміром зерен шляхом просіювання через сита з різним розміром отворів.

Спеціальна добавка до цементу – добавка до цементу, що вводить для надання йому спеціальних властивостей або для регулювання окремих показників якості.

Спеціальний цемент – цемент, до якого поряд з формуванням міцності ставляться спеціальні вимоги.

Стандарт – документ, що встановлює комплекс норм, правил і вимог до об'єкта стандартизації.

Стандартний пісок – кварцовий природний пісок з нормованим зерновим та хімічним складом, призначений для випробувань цементу.

Стандартний цементний розчин – однорідна суміш цементу, стандартного піску і води у нормованому співвідношенні.

Стираність – властивість матеріалу поступово руйнуватися тонкими шарами під дією стираючих зусиль; оцінюється втратою первинної маси зразка, віднесеної до одиниці його площі або зменшенням товщини матеріалу.

Тверднення цементного тіста – процес формування міцної структури цементного каменю.

Тепловиділення цементу – кількість теплоти, що виділяється при гідратації цементу.

Терміни тужавіння цементу – час початку і кінця тужавіння цементного тіста, що визначається у нормованих умовах.

Технічні умови – документ, що встановлює технічні вимоги, яким повинні задовольняти продукція, процес або послуга.

Технологічна добавка до цементу – добавка до цементу, що вводить для поліпшення процесу помелу і/або для полегшення транспортування цементу трубопроводами.

Тонкість помелу – характеристика дисперсності цементу, яка може

бути виражена масовою часткою залишку (проходу) на одному або декількох контрольних ситах або величиною питомої поверхні. Чим тонше подрібнений цемент, тим швидше і повніше перебігає його взаємодія з водою і тим вища його міцність.

Точкова проба – проба цементу, взята з одного місця за одну операцію.

Тужавіння цементу – процес загустівання цементного тіста унаслідок взаємодії цементу з водою, тобто необоротна втрата рухливості цементним тістом у результаті гідратації.

Уявне схоплювання цементу – передчасна часткова або повна втрата рухливості цементним тістом, яка усувається за допомогою механічного впливу.

Цемент – гідралічний в'язучий будівельний матеріал, що складається з тонкомолотого клінкеру, гіпсу і добавок, який після змішування з водою утворює тістоподібну пасту, яка мимовільно переходить в каменеvidний стан. Цементи розрізняють за складом, видом клінкеру, за міцністю, термінами тужавіння та ін.

Цементне тісто – однорідна пластична суміш цементу з водою.

Цементний камінь – матеріал, що утворюється в результаті гідратації та тверднення цементу.

Цементний клінкер – продукт, що отримується випаленням до спікання або плавлення сировинної суміші належного складу і що містить, головним чином, високоосновні силікати та/або високо- або низькоосновні алюмінати кальцію.

Цементний розчин – однорідна суміш цементу, кварцового піску і води в будь-яких співвідношеннях.

Навчальне видання

ШАБАНОВА Галина Миколаївна
БОРИСЕНКО Оксана Миколаївна
ТАРАНЕНКОВА Вікторія Віталіївна

ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ ЗАГАЛЬНОГО ТА
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Навчальний посібник
для студентів спеціальності G1 «Хімічні технології та інженерія»

Відповідальна за випуск проф. Федоренко О. Ю.

Роботу до видання рекомендувала проф. Пітак Я. М.

В авторській редакції

План 2025 р., поз. 40

Гарнітура Times New Roman

Ум. друк. арк. 14,7

Видавничий центр НТУ «ХП»,

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2

Електронне видання