

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Кафедра технологии бетона и строительных материалов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА»

для студентов специальности

1-70 01 01 Производство строительных изделий и конструкций

БРЕСТ 2008

УДК 666.98

Методические указания предназначены для проведения практических и лабораторных работ по дисциплине «Минеральные вяжущие вещества». Содержат основные теоретические сведения о номенклатуре, свойствах, способах производства минеральных вяжущих веществ и методах расчета составов сырьевых смесей. В экспериментальной части лабораторных работ предлагается исследовать влияние различных факторов на основные физико-технологические свойства минеральных вяжущих веществ.

Составители: Добрунова В.М., ст. преподаватель
Левчук Н.В., к.т.н., доцент
Филимонова Н.В., к.т.н., доцент

Рецензент: зам. директора РУП «Сертис» РУП «Белстройлицензия» Щербач Н.С.

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Минеральные вяжущие вещества» является одной из профилирующих дисциплин по специальности 1-70 01 01 «Производство строительных изделий и конструкций». Тематика лабораторных работ охватывает основные группы минеральных вяжущих материалов: строительный гипс, воздушная известь, портландцемент. Знание основных свойств минеральных вяжущих веществ, процессов взаимодействия их с водой, а также особенностей образования искусственного камня, играет большую роль в изучении последующих дисциплин этой специальности: общее бетоноведение, технология бетона, контроль качества и эксплуатационная долговечность бетона и ЖБК, заводское производство и др.

Выполнение лабораторных работ способствует закреплению теоретических знаний, а также приобретению необходимых навыков в проведении научных экспериментов и анализе результатов исследований.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Минеральные вяжущие вещества представляют собой, как правило, порошкообразные материалы, которые после смешения с водой или растворами солей образуют пластично-вязкую массу, способную под влиянием внутренних физико-химических процессов схватываться (переходить в камневидное состояние) и твердеть (постепенно увеличивать прочность).

Твердение большинства минеральных вяжущих веществ сопровождается реакциями гидратации и гидролиза, т.е. химическим взаимодействием с водой, в результате которого из продуктов реакций постепенно формируется прочный кристаллический сросток.

В строительстве вяжущие вещества в чистом виде практически не используются, а в смеси с водой, заполнителями и различными добавками образуют растворы и бетоны, обладающие широким спектром свойств, которые зависят от вида вяжущего и характеристик перечисленных компонентов.

В зависимости от условий, необходимых для твердения, все вяжущие вещества делятся на группы:

- гидравлические,
- воздушные,
- вяжущие автоклавного твердения.

Наиболее обширная группа - гидравлические вяжущие вещества. При затворении водой гидравлические вяжущие способны твердеть и длительно сохранять прочность как на воздухе, так и в воде. Этим обусловлено их широкое применение не только в наземных, но и в подземных, а также гидротехнических сооружениях, подвергающихся воздействию воды в процессе эксплуатации.

К группе гидравлических вяжущих относятся портландцемент, глиноземистый цемент, пуццолановый цемент, шлаковые цементы, цементы с минеральными добавками, расширяющиеся цементы, гидравлическая известь, романцемент. Наиболее распространен в строительстве портландцемент и его разновидности, среди которых различают:

- в зависимости от *минералогического состава*: обыкновенный, алитовый, белитовый, алюминатный, алюмоферритный, ферритный, магнезиальный портландцемент.
- в зависимости от *специальных свойств*: быстротвердеющий, высокопрочный, пластифицированный, гидрофобный, сульфатостойкий, тампонажный, белый и цветные, для автомобильных дорог.

Портландцемент получают тонким помолом клинкера с добавкой гипса. В свою очередь **клинкер** является продуктом равномерного обжига до спекания тщательно дозиро-

ванной сырьевой смеси известняка и глины (как правило). Сырьевая смесь должна содержать около 75-78% CaCO_3 и 22-25% ($\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) и обеспечивать после обжига преимущественное содержание в клинкере силикатов кальция (не менее 67%). Для получения цемента высокого качества сырьевую смесь необходимо тщательно подготовить к обжигу, то есть обеспечить ее однородность и строгое соответствие химического состава требуемым показателям.

Свойства цемента в значительной степени определяются минералогическим составом клинкера. Важнейшими минералами портландцементного клинкера являются: трехкальциевый силикат (алит), двухкальциевый силикат (белит), трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит.

Трехкальциевый силикат (C_3S) содержится в количестве 37-65% от массы клинкера, обладает свойствами быстротвердеющего гидравлического вяжущего высокой прочности, способствует набору прочности цемента в раннем возрасте.

Двухкальциевый силикат (C_2S). Содержание в клинкере – 15-50%. Твердеет значительно медленнее. Ранняя прочность незначительна. Благодаря белиту, цемент постепенно набирает прочность в позднем возрасте (в течение многих лет).

Трехкальциевый алюминат (C_3A) – 5-15%, твердеет быстро, но имеет низкую прочность. В первые минуты гидратации кристаллизуется в виде крупных гексагональных пластин, из которых быстро формируется жесткая, но довольно рыхлая и непрочная структура («карточный домик»). Это приводит к нежелательному раннему схватыванию цемента. Для нейтрализации ускоренной гидратации C_3A и замедления сроков схватывания к цементному клинкеру при помолу добавляют гипс.

Четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF) – 10-18%. По активности в реакции с водой, скорости твердения и прочности занимает промежуточное положение между алитом и белитом.

Кроме указанных важнейших минералов, в клинкере содержатся в небольших количествах и другие алюминаты и алюмоферриты кальция, а также феррит кальция. В небольших количествах в клинкере содержится окись магния MgO (не более 5%), так как карбонат магния – это почти неизбежная природная примесь в известняках. Встречается свободная окись кальция CaO (до 1%) как результат неполного обжига клинкера, а также соединения, образованные щелочными окислами – Na_2O , K_2O (до 1-2%). Эти окислы переходят в клинкер из сырьевых материалов и золы твердого топлива.

Знание процентного содержания в клинкере важнейших минералов позволяет с достаточной степенью точности предположить некоторые качества портландцемента – скорость нарастания его прочности, влияние условий твердения на прочность, стойкость в пресных и минерализованных водах, экзотермичность, т.е. количество тепла, выделяемого при твердении, и др. (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Свойства клинкерных минералов в возрасте 28 суток

Минералы	Степень гидратации, %	Глубина гидратации, мкм	Относительная прочность	Теплота гидратации, Дж/г
C_3S	73	7,9	1	487
C_2S	48	1,0	0,11	168
C_3A	82	11,2	0,07	878
C_4AF	66	8,4	0,04	378

Примечание: за единицу прочности принята прочность C_3S в возрасте 28 суток.

Основным свойством, характеризующим качество цемента, является его *прочность* (активность). Для портландцемента и его разновидностей различают три класса по

прочности: 32,5, 42,5, 52,5 (цифра соответствует гарантированной прочности при сжатии в возрасте 28 суток). При длительном хранении цемента происходит некоторое снижение его активности. Если цемент недостаточно защищен от воздействия влаги и углекислого газа воздуха, через 3 месяца хранения снижение прочности может составить 10-20% по сравнению с прочностью, соответствующей его классу. При использовании лежалого цемента рекомендуется увеличивать время перемешивания в 2-4 раза или применять активацию цемента.

Помимо прочности к цементам предъявляются и другие требования, наиболее важными из которых являются *тонкость помола, нормальная густота и сроки схватывания*.

Материалы группы **воздушных вяжущих веществ**, в отличие от гидравлических, после смешивания с водой могут твердеть и длительно сохранять свою прочность *только на воздухе*. Эти вяжущие применяются лишь в наземных сооружениях, не подвергающихся воздействию воды.

В группу воздушных вяжущих входят воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие вещества.

Воздушную известь получают обжигом известковых и известково-магнезиальных пород до полного (по возможности) удаления углекислоты.



Различают следующие виды воздушной извести:

- известь негашеная комовая,
- известь негашеная молотая,
- известь гашеная (она же – гидратная или пушонка).

Комовая негашеная известь является продуктом обжига кускового известняка. Может содержать примеси мелких частиц известняка и золы сгоревшего топлива. *Молотая негашеная известь* – порошкообразный продукт, полученный помолом комовой извести. *Гашеная известь* – продукт гашения комовой или молотой негашеной извести. В зависимости от количества воды, добавляемой при гашении, может быть получена в виде порошка – *известки-пушонки*, или *известкового теста*.

На свойства извести большое влияние оказывают содержащиеся в известняках примеси: глина, углекислый магний, кварц и др., в той или иной степени уменьшая её способность к гашению. Однако некоторые примеси не только не ухудшают, но даже несколько улучшают качество извести. Если глинистых примесей в известняке больше 6%, то продукт обжига приобретает четко выраженные гидравлические свойства и называется *гидравлической известью* (не путать с *гидратной*), которая делится на слабо- и сильногидравлическую.

В зависимости от пластичности получаемого продукта, зависящей от содержания глинистых и песчаных примесей, различают жирную и тощую известь. Жирная известь быстро гасится, выделяя при этом большое количество тепла, дает после гашения пластичное жирное на ощупь тесто. Тощая известь гасится медленно, образуя менее пластичное тесто, в котором прощупываются мелкие зерна. Чем больше глинистых и песчаных примесей содержит известняк, тем более тощим получается тесто. Жирная известь отличается большой пекоемкостью, т.е. позволяет получать удобообрабатываемые строительные растворы при введении большого количества песка.

В зависимости от содержания окиси магния MgO различают известь:

- кальциевую (5%);
- магнезиальную (5-20%),
- доломитовую (20-40%).

При значительном содержании оксида магния известь гасится медленнее и выделяет при гашении меньше тепла. Магнезиальная и доломитовая известь проявляют гидравличе-

ские свойства при меньшем содержании глинистых и песчаных примесей, чем маломagneзиальные, так как гидроксид магния менее растворим в воде, чем гидроксид кальция.

Отдельно выделяют *молотую карбонатную известь*, представляющую собой порошкообразную смесь совместно измельченных негашеной извести и карбонатных пород.

Прочность воздушной извести не нормируется стандартом. Прочность гидратной извести-пушонки, а также известкового теста обычно не велика и через 28 суток составляет 0,5-1 МПа при испытании в образцах из раствора жесткой консистенции. Молотая известь отличается более высокой прочностью – до 5 МПа через 28 суток твердения.

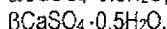
Среди *гипсовых вяжущих веществ* различают:

- строительный гипс,
- формовочный гипс,
- высокопрочный (технический) гипс,
- ангидритовое вяжущее,
- высокообжиговый гипс.

Гипсовые вяжущие вещества получают термической обработкой природного гипсового камня ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или гипсосодержащих отходов. Высокая температура приводит к дегидратации двуводного сульфата кальция с переходом в полуводный:



В зависимости от условий тепловой обработки может быть получен полуводный гипс α - или β -модификации: $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$,



При обработке сырья в условиях атмосферного давления при температуре 140-170°C получают гипсовые вяжущие β -модификации (строительный гипс, называемый иногда алебастром). При обработке в автоклаве при температуре 105-110°C и давлении 0,15-0,3 МПа получают высокопрочный гипс α -модификации. Для ускорения процесса дегидратации двуводного гипса иногда вводят специальные добавки: например, NaCl в количестве 0,1% от массы гипса.

Строительный гипс характеризуется высокой водопотребностью (55...70%) и сравнительно низкой прочностью 2-7 МПа. *Высокопрочный гипс* имеет меньшую водопотребность (35-40%) и, соответственно, большую прочность 10-25 МПа. При равном количестве воды прочность гипсовых вяжущих α - и β -модификации практически одинакова. Все гипсовые вяжущие являются быстрохватывающимися (2-20 мин) и быстротвердеющими. Для замедления схватывания используют различные добавки: столярный клей, СДБ, кератиновый замедлитель, борную кислоту, ПВА и др.

По прочности гипс делят на марки от Г-2 до Г-25, в строительстве в основном применяют гипс марок Г-4 ... Г-7. Гипс при твердении увеличивается в объеме (на 0,2%), что полезно при изготовлении архитектурных и декоративных деталей. Необходимо знать, что гипс отличается плохим сцеплением с заполнителем и сталью. Кроме того, стальная арматура в нем корродирует, что требует специальной защиты. Для армирования гипсовых изделий часто применяют древесину, что обусловлено их хорошим сцеплением и совместимостью эксплуатационных свойств.

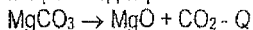
Плотность затвердевшего гипса сравнительно низкая – 1200...1500 кг/м³ (из-за значительной пористости, которая составляет 60-30%).

Гипс обладает высокой гигроскопичностью, т.е. способностью поглощать воду из воздуха. При увлажнении затвердевший гипс не только значительно снижает прочность, но и обнаруживает высокую ползучесть – медленное необратимое изменение размеров и формы под нагрузкой. Поэтому гипсовые изделия применяют в сухих условиях или используют специальные меры по защите их от увлажнения или повышения водостойкости гипса:

К магнезиальным вяжущим относятся:

- **каустический магнезит**, получают обжигом природного магнезита $MgCO_3$ при температуре 600-700°C,
- **каустический доломит**, изготавливают из природного доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ при температуре 650..950°C.

В процессе обжига магнезита происходит разложение карбоната магния по реакции:



При температуре обжига более 800°C образуется крупнокристаллическая форма MgO — **периклаз**, которая с водой почти не взаимодействует.

При обжиге доломита разложение происходит в две стадии:

1. $CaCO_3 \cdot MgCO_3 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2$
2. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Для производства каустического доломита применяют сырье с возможно большим содержанием окиси магния. При изменении температуры обжига доломита можно получать различные вяжущие вещества:

- 650..750°C — **каустический доломит** ($MgO, CaCO_3$);
- 750..850°C — **доломитовый цемент** ($MgO, CaCO_3, CaO$);
- 900..950°C — **доломитовая известь** (MgO, CaO).

Доломит, обжигаемый при температуре 1400..1500°C, не взаимодействует с водой и не обладает вяжущими свойствами. Применяется в качестве *огнеупорного* материала.

Магнезиальные вяжущие используют, как правило, в смеси с древесными наполнителями (опилками, волокнами, стружкой). На их основе изготавливают кололит, фибролит, термостойкие материалы, штукатурные растворы, искусственный мрамор и пр.

Вяжущие вещества автоклавного твердения наиболее эффективно твердеют в условиях автоклавной обработки (при давлении насыщенного пара 0,9-1,3 МПа и температуре 175°C). К этой группе относятся:

- **известково-кремнеземистые вяжущие**, состоят из извести и кварцевого песка или других кремнеземистых материалов,
- **известково-нефелиновые вяжущие**, состоят из извести и нефелинового шлама.

При твердении в автоклаве, в результате взаимодействия кремнезема и извести образуются сравнительно прочные гидросиликаты. Этот прием используют для получения автоклавного силикатного бетона прочностью 20-50 МПа и более, а также для производства ячеистых бетонов, для чего используют быстрогасящуюся известь с содержанием оксида магния не более 5%.

Среди вяжущих веществ, обладающих специальным свойствами, большое значение имеют **кислотоупорные вяжущие вещества**. По условиям твердения эти вещества следует относить к группе воздушных вяжущих. Вместе с тем, после затвердевания на воздухе кислотоупорные вяжущие могут продолжительное время сохранять свою прочность при воздействии кислот. К этой группе относят кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент, который состоит из тщательно перемешанного молотого кварцевого песка и кремнефтористого натрия, затворяемых жидким стеклом. Жидкое стекло представляет собой коллоидный раствор натриевого или калиевого силиката ($Na_2O \cdot nSiO_2, K_2O \cdot nSiO_2$) с плотностью 1,32-1,5 г/см³, обладающих вяжущими свойствами. Для получения необходимой консистенции жидкое стекло разбавляют водой. Жидкое стекло твердеет на воздухе вследствие высыхания и выделения аморфного кремнезема под действием углекислого газа. Кремнефтористый натрий в составе кислотоупорного цемента служит катализатором (ускорителем) твердения; а также повышает плотность цементно-

го камня и, соответственно, водостойкость и кислотоупорность. Обычно добавка кремнефтористого натрия составляет 12-15% от массы растворимого стекла.

К специальным видам вяжущих также относят цементы с добавкой **крентов** - кристаллизационных компонентов, которые способствуют кристаллизации гидросиликатов и трехсульфатной формы гидросульфаталюминатов. Такие цементы отличаются повышенной прочностью, более высокой морозо- и сульфатостойкостью.

Лабораторная работа № 1 ГИПСОВЫЕ ВЯЩУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

теоретическая часть – 2 часа,
выполнение работы – 4 часа,
анализ и обработка результатов – 2 часа

Гипс - природный камень, который образовался в результате испарения древнего океана 110 - 200 миллионов лет назад. Он имеет уникальное свойство - при нагревании химически связанная вода выделяется из его кристаллической решетки, образуя полуводный гипс. Такой гипс может быть легко превращен в порошок. И наоборот: при добавлении воды минерал связывает ее в своей кристаллической решетке, возвращая гипсу изначальную прочность.

Примерно 3000-4000 лет до н.э. были найдены способы получения искусственных вяжущих путем обжига некоторых горных пород и тонкого измельчения продуктов этого обжига. Древние египтяне открыли это уникальное свойство гипса в 3700 году до нашей эры. Позднее греки дали минералу название Гипрос, означающее "кипящий камень".

Строительный гипс, получаемый обжигом гипсового камня (а затем и известь, получаемая обжигом известняка), был применен при строительстве уникальных сооружений: бетонной галереи легендарного лабиринта в древнем Египте (3600 г. до н.э.), фундаментов древнейших сооружений в Мексике, Великой Китайской стены, римского Пантеона.

Несколько тысячелетий гипс и воздушная известь были единственными вяжущими материалами. После того, как римляне перенесли знание о гипсе в Европу, этот материал стал широко применяться как строителями – в качестве штукатурки, так и скульпторами – как послушный недорогой материал для отливочных моделей, эскизов и небольших скульптур.

Гипсовые вяжущие по условиям тепловой обработки делят на низкообжиговые и высокообжиговые (см. таблицу 2).

Таблица 2 – Виды гипсовых вяжущих

низкообжиговые (110-180 °С)	высокообжиговые (600-950 °С)
<ul style="list-style-type: none"> - строительный гипс $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, - формовочный гипс $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с повышенными техническими свойствами, - высокопрочный (технический) гипс $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. 	<ul style="list-style-type: none"> - ангидритовый цемент (цемент Будникова) – CaSO_4 (600..750°С), - эстрихгипс $\text{CaSO}_4 + \text{CaO}$ (800..950°С).

Сырьем для производства гипсовых вяжущих служат природные горные породы (гипсовый камень, природный ангидрит) и отходы химической промышленности (фосфогипс, борогипс, титаногипс).

Природный гипсовый камень имеет осадочное происхождение. Химический состав чистого двуводного гипса: 32,56% оксида кальция, 46,51% серного ангидрида и 20,93% воды.

Твердость по шкале Мооса равна 2, т.е. это мягкий минерал. Одна из чистых разновидностей гипса в виде мелкозернистой плотной массы (плотность г.к. 2200-2400 кг/м³) белого цвета называется в минералогии алебастром. Этот материал напоминает по внешнему виду мрамор и применяется для скульптурных работ.

Природный ангидрит в природе встречается реже, чем двухводный гипс. Чаще всего ангидрит является подстилающим слоем гипсового камня, потому что под действием грунтовых вод он медленно гидратирует и переходит в двухводную форму (содержание двухводного гипса в природном ангидрите до 10%).

Природное сырье для производства гипсовых вяжущих веществ теоретически имеет следующий химический состав:

двухводный гипс	ангидрит
SO ₃ – 46,51%	SO ₃ – 58,8%
CaO – 32,56%	CaO – 41,2%
H ₂ O – 20,93%	H ₂ O – 0%

Реальные гипсовые породы содержат незначительное количество примесей, поэтому химический состав сырья может изменяться в широких пределах:

SO₃ – 36..58%
 Al₂O₃ – 0,02 .. 0,6%
 Fe₂O₃ – 0,01 .. 3,6% и пр.

Фосфогипс – отход производства фосфорной кислоты или фосфорных удобрений, получаемых из фосфатов путем обработки их серной кислотой. Содержит сульфаты кальция в виде CaSO₄, CaSO₄·2H₂O.

Строительный гипс является очень гигроскопичным материалом. Изделия из него активно адсорбирует влагу из воздуха, поэтому эксплуатировать их при влажности воздуха более 60% не рекомендуется.

При необходимости процентное содержание гигроскопической влаги или химически связанной воды рассчитывают по формуле:

$$\%H_2O = \frac{P_1 - P_2}{P_1} 100\% \quad (1.1)$$

где P₁, P₂ – соответственно, масса гипса влажного (для расчета химически связанной воды – гидратированного) и сухого.

Количество полугидрата в двухводном гипсе (в гипсовом камне или в затвердевшем гипсовом образце) может быть определено на основании результатов прокаливания при температуре 110 ...180°C (см. табл.1) по формуле:

$$\%ПГ = \frac{5,73(P_1 - P_2)}{P_1} 100\% \quad (1.2)$$

Повысить стойкость гипсовых изделий к эксплуатации в условиях с повышенной влажностью, можно путем их обработки специальными гидрофобизирующими составами. Различные химические добавки позволяют также существенно изменять такие свойства гипса, как сроки схватывания, водопотребность, прочность.

Задание к теоретической части

Запишите уравнения химических реакций:

- 1) образования фосфогипса в процессе обработки серной кислотой следующих фосфатов: а) Ca₃(PO₄)₂; б) Ca₅(PO₄)₃F;

- 2) дегидратации двуводного гипса при действии температур: 140°C, 600°C;
- 3) разложения ангидрита при температуре 1400°C.

Экспериментальная часть

ОПЫТ №1. Исследование процесса дегидратации гипса

Цель: определить влияние различных примесей (специальных добавок) на скорость и температуру дегидратации гипса.

Порядок выполнения работы. Взять 3 навески строительного (или тщательно смолотого двуводного) гипса по 50 г, в две из них ввести предлагаемые добавки, провести нагрев до постоянной массы. Через каждые 2 минуты фиксировать температуру.

По результатам опыта построить графики изменения температуры обжига во времени для гипса без добавки и при введении добавок (три кривых на одних координатах). Выявить роль добавки: ускоритель дегидратации, замедлитель или инертный материал.

Материалы и оборудование: фарфоровый стакан, термометр (150-200°C), эл. плитка, технические весы, строительный гипс, хлорид натрия, сульфат магния.

ОПЫТ №2. Исследование влияния водотвердого отношения на скорость схватывания строительного гипса

Цель: определить сроки схватывания гипсового теста при различном количестве воды затворения.

Порядок выполнения работы. 3 навески по 400 г. строительного гипса последовательно затворить водой в количестве, соответственно: 45%, 55%, 65% от массы гипса. При помощи прибора Вика установить сроки схватывания для каждой пробы. Глубину погружения иглы определять через каждые 30 сек.

Построить графическую зависимость глубины погружения иглы от времени твердения при различных количествах раствора затворения- воды (три кривых на одних координатах).

Материалы и оборудование: строительный гипс, вода, прибор Вика с иглой, мерный цилиндр, технические весы, чаша для приготовления гипсового теста.

ОПЫТ №3. Исследование влияния добавок на скорость схватывания строительного гипса

Цель: определить сроки схватывания гипсового теста при введении различных добавок.

Порядок выполнения работы. Для затворения строительного гипса взять растворы с добавками: силиката натрия, коллоидных растворов гидроксида алюминия и железа. Приготовить пробы гипсового теста с добавками и без. Масса навески гипса – 400 г., количество раствора затворения во всех составах принять одинаковым – 55% от массы гипса. При помощи прибора Вика определить сроки схватывания для каждой пробы. Глубину погружения иглы фиксировать через каждые 30 сек.

Для всех проб построить графические зависимости скорости схватывания (на одних координатах). Определить роль вводимой добавки: замедлитель, ускоритель.

Материалы и оборудование: гипс строительный, вода, рабочие растворы добавок, прибор Вика с иглой, чаша для перемешивания, весы технические, цилиндр, секундомер.

Выводы

Решение задач по теме [6].

Лабораторная работа № 2

ИЗВЕСТКОВЫЕ ВЯЩУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

теоретическая часть – 2 часа,
выполнение работы – 4 часа,
анализ и обработка результатов – 2 часа

Сырьем для производства воздушной извести служат горные породы, содержащие в основном углекислый кальций — мел, известняк, известковые туфы и пр.

Процесс декарбонизации углекислого кальция является обратимым, поэтому для поддержания реакции разложения необходимо обеспечить удаление образующегося CO_2 . Углекислый газ покидает систему, как только его парциальное давление становится больше атмосферного. Это происходит при температуре 900°C , хотя разложение карбоната кальция начинается уже при 600°C . В заводских условиях температура обжига карбоната кальция составляет $1050\text{--}1200^\circ\text{C}$, причем под температурой обжига понимают не температуру в печи, а температуру обжигаемого материала. Конкретную температуру обжига известняка в каждом отдельном случае назначают в зависимости от его состава и плотности, а также от требований, предъявляемых к получаемой воздушной извести. Так, для получения быстрогасящейся извести обжиг должен вестись в условиях возможно более низкой температуры (мягкий обжиг). В плотных известняках удаление из обжигаемых кусков углекислоты затруднено, поэтому их необходимо обжигать при более высоких температурах.

Процесс обжига интенсифицируют путем введения минерализаторов (пропиткой сырья раствором хлористого кальция), что приводит не только к увеличению скорости гашения получаемой извести, но и к снижению температуры обжига. Этот фактор имеет большое значение, так как уже при температурах $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ возникает опасность пережога поверхности кусков извести. Пережог гасится значительно медленнее основной массы извести, и его «поздняя» гидратация в затвердевших изделиях может привести к их растрескиванию, так как происходит с увеличением объема гасящихся частиц. Вредное влияние пережога уменьшается при более тонком помоле извести.

Качество воздушной извести зависит не только от температуры, но и от содержания примесей в сырье. Чем меньше в обожженном продукте окажется силикатов, алюминатов и ферритов кальция, тем быстрее и полней будет гаситься известь и сравнительно более пластичным будет получаемое известковое тесто.

Гашение происходит в результате взаимодействия частиц извести с водой с образованием водной суспензии, переходящей в коллоидный раствор с мицеллой $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Известково-песчаные растворы, твердеющие на воздухе, отличаются невысокой прочностью. За счет химического взаимодействия извести с кремнеземом песка прочность раствора при благоприятных условиях эксплуатации постепенно увеличивается. Однако эта реакция протекает очень медленно. Ощутимый прирост прочности наблюдается лишь спустя десятки и даже сотни лет. Сегодня для того, чтобы ускорить реакцию взаимодействия извести (CaO) с кремнеземом заполнителя (SiO_2), проводят автоклавную обработку изделий. В таких условиях для образования силиката кальция требуется всего 6–10 часов. Бетоны на основе известково-кремнеземистого вяжущего (как правило, это смесь извести с молотым кварцевым песком), твердеющие в автоклавах, называют силикатными бетонами. По прочности они в 5–10 раз превосходят обычные известковые растворы.

Задание к теоретической части

Расчет состава плотного силикатного бетона [7]

Состав бетона, как правило, выражается в количестве материалов, необходимых для приготовления 1 м³ бетонной смеси. Для приготовления силикатобетонной смеси в качестве вяжущего используют смесь извести и молотого кварцевого песка. Заполнителем является кварцевый песок. Затворяют такие смеси водой, иногда с введением специальных добавок.

Исходные данные для расчета состава плотного силикатного бетона представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Исходные данные

Наименование параметра	Вариант 1	Вариант 2
Средняя плотность бетона, ρ_b , кг/м ³	1950	2000
Требуемая прочность, R_b , МПа	20	20
Содержание активной извести, $A_{см}$, %	6,5	7,0
Содержание тонкомолотого песка, Π_m , %	6,0	7,5
Водотвердое отношение, В/Т	0,10	0,14
Содержание активных оксидов СаО+МgО в извести (активность), A_n , %	75	70
Равновесная влажность бетона W_b , %	5,0	6,0
Естественная влажность песка, W_n , %	3,0	2,5

Порядок расчета

1. Общая потребность в активной извести, кг:

$$I_A = \frac{\rho_b}{100} \cdot A_{см} \quad (2.1)$$

2. Расход валовой извести, кг:

$$I_B = \frac{I_A}{A_n} \cdot 100 \quad (2.2)$$

3. Расход сухого молотого песка:

$$P_M = \frac{\rho_b}{100} \cdot \Pi_m \quad (2.3)$$

4. Расход песка карьерного при естественной влажности для вяжущего, кг:

$$\Pi_{кар} = \frac{100 P_M}{100 - W_n} \quad (2.4)$$

5. Определение количества вяжущего в бетонной смеси, кг:

$$V = I_B + \Pi_{кар} \quad (2.5)$$

6. Определение воды на гидратацию вяжущего, кг(л):

$$B_r = \frac{18}{56} I_A \quad (2.6)$$

7. Расход воды с учетом влажности песка, кг(л):

$$B_r' = B_r - (\Pi_{кар} \cdot P_M) \quad (2.7)$$

8. Расход песка заполнителя сухого, кг:

$$\Pi_{\text{кар}}^{\text{зп}} = \rho_{\text{б}} \cdot (V + V_{\text{г}}^{\text{I}} + W_{\text{б}}) \quad (2.8)$$

9. Расход песка заполнителя влажного, кг:

$$\Pi_{\text{кар, w}}^{\text{зп}} = \frac{100 \Pi_{\text{кар}}^{\text{зп}}}{100 - W_{\text{п}}} \quad (2.9)$$

11. Определение веса воды в заполнителе:

$$V_{\text{зп}} = \Pi_{\text{кар, w}}^{\text{зп}} - \Pi_{\text{кар}}^{\text{зп}} \quad (2.10)$$

12. Общая потребность в воде при данном В/Т:

$$V_{\text{общ}} = (P_{\text{м}} + I_{\text{в}} + \Pi_{\text{кар}}^{\text{зп}}) V / T \quad (2.11)$$

Полученные результаты свести в таблицу 4.

Таблица 4 – Расход материалов на 1 м³ силикатной бетонной смеси

Наименование материалов		Расход материалов, кг
Вязущее	Известь валовая	
	Песок карьерный молотый (с естественной влажностью)	
Заполнитель	Песок карьерный (с естественной влажностью)	
Вода		

Экспериментальная часть

ОПЫТ №1. Определение содержания активной извести сахаратным методом

Порядок выполнения работы. Навеску (0,25-0,5)г измельченной извести всыпать в плоскодонную колбу объемом 250 мл. Добавить 50 мл 10%-го раствора сахара. Взбалтывать 15 минут. После перемешивания добавить 2-3 капли 1%-го раствора фенолфталеина и оттитровать 1н раствором соляной кислоты до исчезновения окраски.

Содержание активной извести рассчитывается по формуле:

$$\% \text{CaO} = 2,804 \frac{VK}{M} \quad (2.12)$$

где V – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

K – поправка к титру, K=0,15;

M – масса извести, г.

ОПЫТ №2. Определение влияния расхода воды на скорость гашения воздушной извести

Порядок выполнения работы. Навески извести по 10-15 г затворять в калориметре различным количеством воды (В/И = 0,8; 1,0; 1,2). Крышка калориметра должна плотно закрываться. Отмечать температуру через каждую минуту до постоянных значений.

Построить график зависимости температуры гашения извести от времени гашения для различных составов.

ОПЫТ №3. Измерение деформации извести в процессе гидратации

Порядок выполнения работы. Приготовить известковое тесто (10 г извести, В/И=0,15; 0,2; 0,3). Тесто закладывается в прибор, отмечается изменение расстояний между игла-

ми каждые 5 минут (в течение часа). Объемное расширение извести рассчитывается по конечному результату:

$$V = 100 \cdot X / (2\pi K), \quad (2.13)$$

где V – объемное расширение извести, %;

X – расхождение игл прибора, мм;

K – длина игл от центра кольца, мм.

Выводы

Решение задач по теме [6] – №№ 53, 56, 60.

Лабораторная работа № 3

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

теоретическая часть – 4 часа,
выполнение работы – 4 часа,
анализ и обработка результатов – 2 часа

Портландцемент – один из самых популярных видов гидравлических вяжущих. На его основе изготавливают бетоны и растворы с высокими характеристиками прочности и долговечности. В зависимости от минералогического состава свойства цемента могут существенно изменяться, чем обусловлено его широкое распространение в строительстве.

Минералогический состав клинкера положен в основу разделения портландцементов на следующие виды:

- *высокоалюминатный* портландцемент, содержание в котором трехкальциевого силиката превышает 60%;
- *алитовый* портландцемент, содержащий трехкальциевого силиката 50 - 60%;
- *белитовый* портландцемент, содержащий двухкальциевого силиката более 36%.

Кроме того, в зависимости от содержания алюминатов и алюмоферритов цементы разделяют на:

- *низкоалюминатные* $C_3A < 5\%$,
- *среднеалюминатные* $C_3A = (5 \dots 9)\%$
- *высокоалюминатные* $C_3A > 9\%$,
- *алюмоферритный портландцемент* $C_4AF > 18\%$ или $C_3A < 2\%$.

В клинкере иногда может присутствовать в повышенном количестве одновременно два минерала. Такой портландцемент приобретает двойное название: *алитоалюминатный*, *белитоалюминатный* и т. д.

Исходя из знания свойств отдельных минералов¹ и эксплуатационных условий, в которых будет находиться бетон, можно подбирать цемент соответствующего минералогического состава.

При производстве цемента требуемого минералогического состава, большое значение приобретает постоянство химического состава сырьевых материалов, а также правильный подбор состава сырьевой смеси и контроль за соблюдением показателей химического состава сырьевой смеси (показателей качества клинкера).

¹ См. раздел «Общие теоретические сведения»

Теоретические основы расчета сырьевой смеси заданного химического состава

Основные минералы цементного клинкера (C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF) образуются в результате взаимодействия при обжиге четырех основных оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . При этом происходит связывание свободной извести CaO с кислотными оксидами SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Сначала образуются минералы C_3A , C_4AF , затем – C_2S . При избытке извести связывание ее продолжается с постепенным переходом C_2S в C_3S (за счет присоединения двухкальциевым силикатом одной молекулы CaO). Основная задача при производстве портландцементного клинкера состоит в том, чтобы перевести двухкальциевый силикат в трехкальциевый силикат и получить в клинкере требуемое количество трехкальциевого силиката. Но в клинкере при этом не должно оставаться свободной извести, т. е. содержание CaO в сырьевой смеси должно строго соответствовать тому количеству, которое необходимо для получения C_3S (C_2S), C_3A и C_4AF .

В производственных условиях трудно добиться полного связывания окиси кальция, и до 1% CaO остается в клинкере в свободном состоянии. Высокое содержание свободной CaO в портландцементе недопустимо, так как при гашении она может вызвать неравномерное изменение объема цементного теста и растрескивание затвердевшего цементного камня.

Для расчета необходимого количества извести при подборе состава сырьевой смеси придерживаются определенного соотношения основных оксидов, которое может быть выражено с помощью *коэффициента насыщения*:

$$KH = \frac{CaO_{\text{общ}} - (CaO_{\text{св}} + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{2,8(SiO_{2\text{общ}} - SiO_{2\text{св}})}, \quad (3.1)$$

где CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 – содержание оксидов в клинкере (обозначения индексов: общ – всего, св – в свободном состоянии).

Коэффициент насыщения KH показывает отношение количества CaO , оставшейся после образования C_3A , C_4AF и CS ($CaSO_4$), к тому количеству извести, которое требуется для насыщения кремнезема до трехкальциевого силиката C_3S .

При $KH=1$ в клинкере достаточно извести CaO , чтобы весь кремнезем превратился в C_3S (образуется *алитовый* клинкер). Если KH меньше 1, в клинкере будет образовываться как трехкальциевый, так и двухкальциевый силикаты (из-за дефицита свободной извести). Чем меньше KH , тем больше содержание в клинкере двухкальциевого силиката. При $KH=0,67$ силикаты представлены только минералом C_2S (такой клинкер называют *белитовым*).

Численные коэффициенты в формуле (3.1) называют *степенями насыщения* кислотных оксидов свободной известью. Степени насыщения рассчитываются из молярных соотношений:

для насыщения SiO_2 известью до C_3S : $3CaO / SiO_2 = 168/60 = 2,81$

Al_2O_3 до C_3A : $3CaO / Al_2O_3 = 168/102 = 1,65$

Fe_2O_3 до CF^* : $CaO / Fe_2O_3 = 56/160 = 0,35$

SO_3 до CS ($CaSO_4$): $CaO / SO_4 = 56/80 = 0,7$

* Здесь принято условие, что четырехкальциевый алюмоферрит $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ может быть представлен как сумма двух веществ: трехкальциевого алюмината $3CaO \cdot Al_2O_3$ и однокальциевого феррита $CaO \cdot Fe_2O_3$.

То есть, чтобы связать, к примеру, весь SiO_2 в минерал C_3S необходимо извести в количестве $\text{CaO}=2,81 \cdot \text{SiO}_2$ и т.д.

Для оценки качества сырьевой смеси в современной практике пользуются также модулями:

силикатным: $n = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}$, для портландцементов $n=1,7..3,5$

глиноземистым: $p = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$, $p = 1..2,5$

Целенаправленное изменение модулей при подборе состава сырьевой смеси позволяет управлять прочностными характеристиками цемента, а также его стойкостью в различных условиях эксплуатации.

Расчет состава двухкомпонентной сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера

Расчет состава сырьевой смеси клинкера заключается в определении расхода сырьевых материалов, необходимого для получения клинкера заданного минералогического состава.

Существуют различные методы расчета сырьевой смеси клинкера; однако сущность большинства их заключается в определении того максимального количества CaO , которое может химически связаться с кислотными оксидами при обжиге клинкера, образуя клинкерные минералы.

В зависимости от числа разновидностей материалов (компонентов), применяемых для составления сырьевой смеси требуемого химического состава, различают сырьевую смесь двухкомпонентную, трехкомпонентную и четырехкомпонентную.

Расчет двухкомпонентной сырьевой смеси производят по заданной величине коэффициента насыщения и при известном химическом составе каждого компонента (известняка и глины), см. таблицу 5.

Таблица 5 – Химический состав материалов двухкомпонентной сырьевой смеси для производства портландцемента, %

Материал	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Примеси	ППП	Сумма
Известняк	55,38	1,48	0,53	0,37	-	-	100
Глина	5,45	64,25	13,8	4,72	3,68	8,1	100

Состав смеси характеризуется количеством весовых частей одного из компонентов, приходящихся на одну весовую часть другого компонента.

Так, если принять, что на одну весовую часть глины приходится X частей известняка, то содержание основных оксидов в сырьевой смеси может быть выражено уравнениями:

$$C_0 = \frac{C_1 X + C_2}{1 + X}, A_0 = \frac{A_1 X + A_2}{1 + X}, S_0 = \frac{S_1 X + S_2}{1 + X}, F_0 = \frac{F_1 X + F_2}{1 + X}, \quad (3.2)$$

где C_0, A_0, S_0, F_0 – соответственно, содержание $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ в сырьевой смеси;

C_1, A_1, S_1, F_1 – содержание $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ в составе известняка;

C_2, A_2, S_2, F_2 – содержание $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ в составе глины (согласно табл. 5).

Для определения величины X значения C_0, A_0, S_0, F_0 (а при наличии сульфатов также S_0) необходимо подставить в формулу коэффициент насыщения:

$$KH = \frac{(C_1X + C_2) - [1.65(A_1X + A_2) + 0.35(F_1X + F_2) + 0.7(\bar{S}_1X + \bar{S}_2)]}{2.8(S_1X + S_2)} \quad (3.3)$$

и решить полученное уравнение относительно X. Значение KH задается с учетом требований, предъявляемых к свойствам цемента (KH=0,67..1).

При известном весовом соотношении сырьевых материалов может быть рассчитан химический состав сырьевой смеси (по ф. (3,2)), а также клинкера. Химический состав клинкера рассчитывают, умножая значения C_0, A_0, S_0, F_0 на коэффициент при прокаливании:

$$K_{пп} = \frac{100}{100 - \text{ППП}} \quad (3.4)$$

Таблица 6 – Результаты расчета химического состава двухкомпонентной сырьевой смеси и клинкера, %

Материал	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Примеси	потери при прокаливании (ППП)	Сумма
Известняк							
Глина							
Сырьевая смесь							
Клинкер							

При известном химическом составе клинкера может быть рассчитан и его минералогический состав:

$$\% C_3S = 3,8SiO_2 (3KH - 2);$$

$$\% C_2S = 8,6SiO_2 (1-KH);$$

$$\text{при } P > 0,64 \quad \% C_3A = 2,65(Al_2O_3 - 0,64Fe_2O_3);$$

$$\% C_4AF = 3,04 Fe_2O_3;$$

$$\text{при } P \leq 0,64 \quad \% C_3A = 1,7 (Fe_2O_3 - 1,57 Al_2O_3);$$

$$\% C_4AF = 4,77 Al_2O_3.$$

Для проверки правильности расчета необходимо уточнить значение KH по формуле (3.3).

После определения компонентного и химического состава сырьевой смеси рассчитывают значения кремнеземистого и глиноземистого модулей (п, р). Если значения силикатного и глиноземистого модулей не соответствуют требуемым показателям, следует вводить корректирующие «железосодержащие» добавки (огарки, колошниковую пыль, железную руду). В этом случае рассчитывается состав сырьевой смеси как трехкомпонентной системы.

Расчет состава трехкомпонентной сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера

Рассмотрим пример, в котором в качестве корректирующей добавки используются колчеданные огарки. Химический состав компонентов сырьевой смеси представлен в таблице 7.

Таблица 7 - Химический состав материалов трехкомпонентной сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера, %

Материалы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Прочие	ППП	K ₂ O	MgO	Сумма
Известняк	3,16	1,27	0,7	52,98	0,27	41,62	—	—	100
Глина	64,25	13,8	4,72	5,45	3,68	8,1	—	—	100
Колчеданные огарки	13,94	1,44	78,4	2,1	3,32	0,8	3,1	0,22	100
KH=0,91; n=2,15									

Если принять, что на 1 весовую часть колчеданных огарков приходится X частей известняка, и Y частей глины, содержание основных оксидов в смеси может быть рассчитано по формуле:

$$C_0 = \frac{C_1 X + C_2 Y + C_3}{1 + X} \quad (3.5)$$

где где C₀, C₁, C₂ и C₃ – соответственно, содержание CaO в сырьевой смеси, известняке, глине и в колчеданных огарках.

Аналогично определяется содержание оксидов SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ (при наличии сульфатов также и SO₃).

Подставляя уравнения типа (3.5) в зависимость для расчета коэффициента насыщения:

$$KH = \frac{C_0 - (1.65A_0 + 0.35F_0 + 0.7S_0)}{2.8S_0} \quad (3.6)$$

и решая полученное уравнение относительно X и Y, получим:

$$X = \frac{c_1 b_2 - c_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad Y = \frac{a_1 c_2 - a_2 c_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1} \quad (3.7)$$

где

$$a_1 = C_1 - 2,8S_1 KH - A_1 - 0,35F_1$$

$$c_1 = 2,8C_3 KH + 1,65A_3 + 0,35F_3 - C_3$$

$$a_2 = S_1 - nF_1 - nA_1$$

$$c_2 = nA_3 + nF_3 - S_3$$

$$b_1 = C_2 - 2,8S_2 KH - 1,65A_2 - 0,35F_2$$

$$b_2 = S_2 - nA_2 - nF_2$$

Процентное содержание материалов в сырьевой смеси (известняк – %И, глины – %Г и корректирующей добавки – %Д) рассчитывается исходя из тождества (X+Y+1) ≡ 100%:

$$\%И = \frac{100X}{X+Y+1}, \quad \%Г = \frac{100Y}{X+Y+1}, \quad \%Д = \frac{100}{X+Y+1} \quad (3.8)$$

Результаты расчета сводятся в таблицу 8. Химический и минералогический составы клинкера рассчитываются аналогично, как и для двухкомпонентной смеси.

Таблица 8 – Результаты расчета химического состава трехкомпонентной сырьевой смеси и клинкера

Материалы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	ППП	Сумма
Известняк								
Глина								
Колчеданные огарки								
Сырьевая смесь								
Клинкер								

Лабораторная работа №4 ГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Глиноземистый цемент – быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением обожженной до спекания или плавления сырьевой смеси, богатой глиноземом (Al_2O_3). Применение глиноземистого цемента ограничено его высокой стоимостью. Его используют при срочных ремонтных и аварийных работах, производстве работ в зимних условиях, для бетонных и железобетонных сооружений, подвергающихся воздействию сильно минерализованных вод, получения жаростойких бетонов, а также изготовления расширяющихся и безусадочных цементов.

В качестве сырьевых материалов для получения глиноземистого цемента используют известняк или известь и породы с высоким содержанием Al_2O_3 , например, бокситы.

Химический состав глиноземистого цемента колеблется в широких пределах. Главными являются оксиды алюминия, кальция, железа, кремния.

Оксид алюминия обеспечивает легкоплавкость сырьевой смеси и образование в цементе алюминатов кальция. Снижение содержания Al_2O_3 в смеси ниже 30-32% приводит к образованию высокоосновных алюминатов кальция, ухудшающих его качество. Увеличение свыше 50% тоже нежелательно, поскольку могут образовываться двух- и шести-алюминаты кальция, обладающие пониженной гидравлической активностью.

Оксид кальция является основным компонентом цемента, входящим в состав всех его минералов. В зависимости от содержания оксида кальция глиноземистые цементы подразделяются на две группы: высокоизвестковые (более 40%) и малоизвестковые (менее 40%).

Оксид железа оказывает благоприятное влияние на минералообразование и на свойства цемента. Считается, что повышение содержания оксида железа более 15% влияет негативно.

Оксид кремния в количестве 4-5% способствует более равномерному плавлению шихты, что ускоряет процесс минералообразования цемента. Увеличение содержания оксида кремния свыше 10% отрицательно влияет на его качество вследствие образования медленно гидратирующихся низкоосновных силикатов кальция и геленита.

Минералогический состав глиноземистого цемента характеризуется большим содержанием низкоосновных алюминатов кальция, главным из которых является однокальциевый алюминат CA . В значительном количестве могут присутствовать также CA_2 , $C_{12}A_7$, C_2AS и ряд других минералов, образование которых обусловлено наличием примесей в сырье:

Минералы, образующиеся в окислительной среде

$CaO \cdot Al_2O_3$
 α -, α^1 - $5CaO \cdot 3Al_2O_3$
 $CaO \cdot 2Al_2O_3$
 γ -, β - $2 CaO \cdot SiO_2$
 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
Твердые растворы
 $C_6A_2F - C_2F$
 $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$
 $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$
 MgO
 $MgO \cdot Al_2O_3$
 $CaO \cdot TiO_2$
 $CaSO_4, K_2SO_4$

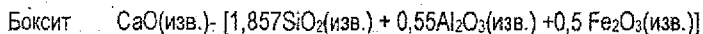
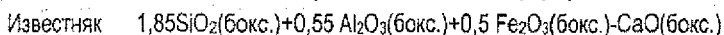
Минералы, образующиеся в восстановительной среде

$CaO \cdot Al_2O_3$
 α -, α^1 - $5CaO \cdot 3Al_2O_3$
 $CaO \cdot 2Al_2O_3$
 γ -, β - $2 CaO \cdot SiO_2$
 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
 $6CaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot MgO \cdot SiO_2$
 $6CaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot FeO \cdot SiO_2$
 Fe_3O_4
 FeO
 MgO
 $MgO \cdot Al_2O_3$
 $CaO \cdot TiO_2$
 CaS

Производство глиноземистого цемента. Глиноземистый цемент получают двумя способами: плавлением или спеканием соответствующих сырьевых смесей. Выбор способа определяет химический состав сырья и тип применяемого теплового агрегата.

Сырьем для получения глиноземистого цемента являются бокситы и известняки. Бокситами называют горные породы, состоящие из гидратов оксида алюминия, содержащие примеси (глинистые вещества, кварцевосодержащие породы, гидроксиды железа). По химическому составу бокситы неоднородны. Пригодность бокситов для производства глиноземистого цемента оценивается по величине его кремнеземистого модуля (коэффициента качества), представляющего отношение весовых содержаний оксида алюминия к оксиду кремния. Величина коэффициента качества у бокситов, используемых для производства цемента, должна быть более 2. Оптимальное значение коэффициента качества боксита равно 5-7.

При расчете состава шихты пользуются эмпирической формулой:



Способ плавления. Производство глиноземистого цемента способом плавления получило более широкое распространение, чем производство его по способу спекания. Это обусловлено присутствием в бокситах оксида железа и других легкоплавких примесей. При этом способе исключается необходимость в тонком помоле сырьевых компонентов, и создаются условия для удаления из его сплава части железа и кремнезема в виде чугуна и ферросилиция. Плавление шихты может протекать в окислительных и восстановительных условиях в различных типах печей: вагранки, доменные печи, электрические дуговые печи, в конверторах, во вращающихся печах. Температура обжига составляет 1873-1973°K.

Способ спекания. Производство глиноземистого цемента способом спекания - это обжиг тонкоизмельченной однородной смеси боксита и известняка при температуре 1423-1523K, при которой материал подвергается лишь частичному плавлению. При этом способе все нелетучие соединения переходят в состав цемента и, следовательно, к сырьевой смеси предъявляются более жесткие требования по составу. Производство глиноземистого цемента способом спекания осуществляется в камерных, кольцевых, туннельных, шахтных и вращающихся печах.

Гидратация и твердение глиноземистого цемента. При твердении глиноземистого цемента большое значение имеют процессы гидратации алюминатов кальция и тип образующихся кристаллов. Гидратация глиноземистого цемента в избытке воды сопровождается образованием метастабильного пересыщенного раствора и соотношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,1 - 1,2$. Из раствора выделяются C_3AH_6 , C_2AH_6 , C_4AH_3 , AH_3 в виде мелких пластинчатых кристаллов. Часть продуктов реакции вначале имеет вид геля. С течением времени кристаллогидраты образуют сростки и цементный камень упрочняется. Прочность затвердевшего камня глиноземистого цемента достигает 70-80 МПа, однако в результате перекристаллизации первичных новообразований (C_3AH_6 , C_2AH_6 , C_4AH_3 и пр.) в более стабильную форму - C_3AH_6 , часто с течением времени наблюдается снижение прочности бетонов на основе глиноземистого цемента.

Строительно-технические свойства глиноземистого цемента. Глиноземистый цемент, полученный в восстановительных условиях, имеет светло-серый цвет, а полученный в окислительных условиях изменяет свою окраску от коричневой до черной. Плотность частиц глиноземистого цемента равна 3000-3200 кг/м³, средняя насыпная плотность составляет 1000-1300 кг/м³ (в уплотненном состоянии 1600-1800 кг/м³). Количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты - 23-28%. Начало схватывания -

45 минут, конец – до 12 часов. Для регулирования сроков схватывания вводятся различные добавки. Ускоряют схватывание такие соединения как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiCl , Na_2CO_3 , CaSO_4 , FeSO_4 . Замедлителями являются CaCl_2 , $(\text{K})\text{NaCl}$, BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Эффективность действия добавок на свойства глиноземистого цемента существенно зависит от их количества.

Отличительным свойством глиноземистого цемента является быстрое нарастание прочности при его твердении. Уже после 10-15 часов твердения прочность возрастает до 15-20 МПа. Глиноземистый стоит дороже, чем портландцемент, поэтому его применяют лишь в тех случаях, когда экономически выгодно использовать его специфические свойства: быстрое твердение и набор прочности в короткие сроки. Повышенная химическая стойкость позволяет применять ГЦ для тампонирования нефтяных и газовых скважин, на травильных и красильных предприятиях, получать огнеупорный бетон.

Экспериментальная часть

ОПЫТ №1. Исследование процесса дегидратации глиноземистого цемента

Цель: построить график зависимости температуры обезвоживания глиноземистого цемента от времени без добавки и при введении добавок. Выявить роль добавки (ускоритель, замедлитель или инертный).

Порядок выполнения опыта: Для исследования взять 3 навески глиноземистого цемента по 50 г, тщательно перемешать 2 порции с добавками (по 5 мл коллоидных растворов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). 3-ю навеску – контрольную (без добавки), – затворить водой (5 мл). Провести нагрев до постоянной массы. Температуру фиксировать через каждые 2 минуты. Построить 3 графические зависимости на одних координатах.

Материалы и оборудование: глиноземистый цемент, коллоидные растворы гидроксидов алюминия и железа, фарфоровый тигель, термометр (150-200°C), электроплитка, технические весы.

ОПЫТ №2. Исследование влияния водоцементного отношения на сроки схватывания глиноземистого цемента

Цель: построить графические зависимости глубины погружения иглы (прибор Вика) от времени твердения при различных количествах воды (35, 40, 45%).

Порядок выполнения: Для исследования взять 3 навески глиноземистого цемента по 400 г, последовательно провести затворение и определение сроков схватывания для каждой навески и соответствующего водоцементного отношения. Время фиксировать через каждые 2 мин (3 зависимости на одних координатах).

Материалы и оборудование: прибор Вика с иглой, глиноземистый цемент, мерный цилиндр, вода, технические весы, чаша для приготовления цементного теста.

ОПЫТ №3. Исследование влияния различных добавок на сроки схватывания глиноземистого цемента

Цель: построить графические зависимости скорости схватывания глиноземистого цемента, сделать заключение о влиянии раствора затворения на кинетику твердения.

Порядок выполнения работы: Для исследования приготовить 3 навески глиноземистого цемента по 400 г. Вводить добавки в виде рабочих растворов затворения (коллоидные растворы гидроксидов алюминия и железа, контрольный – вода). Водоцементное отношение для всех рабочих составов одинаково (35%). Определить характер вводимой добавки (замедлитель, ускоритель). Глубину погружения иглы на приборе Вика определять каждую минуту.

Материалы и оборудование: прибор Вика с иглой, чаша для перемешивания, весы технические, цилиндр, рабочие растворы добавок, секундомер.

Общие выводы

Решение задач по теме [6] – №№ 65,67,71,72.

Лабораторная работа №5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕСЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ

теоретическая часть – 1 час
выполнение работы – 3 часа
анализ и обработка результатов – 2 часа

В связи с высокой энергоемкостью производства цемента в современных лабораториях проводятся исследования по разработке и применению бесцементных вяжущих веществ в качестве материалов, не уступающих цементам по долговечности и стойкости к некоторым коррозионным процессам.

С развитием технологии бетона появились новые возможности повышения его коррозионной стойкости в агрессивных средах с использованием мер первичной защиты. Решающую роль имеет применение современных добавок (модификаторов) бетона, регулирующих проницаемость и фазовый состав цементного камня. К настоящему времени изучены процессы коррозии бетона первого, второго, третьего видов применительно к традиционным бетонам марок по водонепроницаемости W4...W8. Сделаны первые шаги в изучении коррозионной стойкости бетонов особо низкой проницаемости – более W8 (до W20).

Вместе с тем, создание бетонов, длительно сохраняющих основные эксплуатационные свойства при воздействии агрессивных сред, сопряжено с рядом проблем в области новых методов коррозионных испытаний, а также с решением вопросов механизма коррозионных процессов. Многие прикладные вопросы коррозии могли бы быть сняты разработкой специальных цементов и новых вяжущих материалов, в которых было бы четко сбалансировано содержание определенных компонентов. Вопрос о повышении коррозионной стойкости бетона частично решается путем понижения капиллярной проницаемости, в том числе приданием ему свойства гидрофобности.

В экспериментальной части работы предлагается исследовать некоторые свойства бесцементных вяжущих веществ и оценить возможность получения на их основе искусственного камня, способного противостоять коррозионным процессам.

Экспериментальная часть

ОПЫТ №1. Определение теплового эффекта гидратации

Цель: определить тепловые эффекты некоторых материалов в начальные сроки гидратации. Провести эксперимент, построить графическую зависимость $T^{\circ}C$ от времени для всех составов, сделать вывод о тепловом эффекте процесса гидратации бесцементных вяжущих.

Порядок выполнения работы. Приготовить смеси:

- а) смесь доломита и негашеной извести 1:1 (20 г) + жидкое стекло (10 мл);
- б) смесь доломита и извести 1:1 (20 г) + жидкое стекло (10 мл) + коллоидный раствор гидроксида алюминия (10 мл);
- в) такая же смесь + жидкое стекло (10 мл) + коллоидный раствор гидроксида железа (10 мл);
- г) такая же смесь + жидкое стекло (10 мл) + коллоидные растворы гидроксидов алюминия и железа по 10 мл.

Материалы и оборудование: доломитовая мука, негашеная известь, силикат натрия, коллоидные растворы, калориметр.

ОПЫТ №2. Исследование объемных деформаций смешанных бесцементных вяжущих за 45 минут гидратации:

Цель: определить объемные деформации различных материалов – смешанных бесцементных вяжущих.

Порядок выполнения работы. Приготовить исследуемое тесто (составы а, б, в, г – см. опыт №1),

Тесто закладывается в прибор, отмечается изменение расстояний между иглами каждые 5 минут. Объемное расширение рассчитывается по конечному результату изменения расстояния между иглами:

$$V = 100 \cdot X / (2\pi K) \quad (5.1)$$

где V – объемное расширение теста, %;

X – расхождение игл прибора, мм;

K – длина игл от центра кольца, мм.

Материалы и оборудование: доломитовая мука, негашеная известь, силикат натрия, коллоидные растворы.

Общие выводы

Решение задач по теме [6]

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов – Москва: Высшая школа, 1980. – 472 с.
- 2 Волженский А.В. Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества – Москва: Высшая школа, 1973. – 480 с.
- 3 Баженов Ю.М. Технология бетона – Москва: изд.-во Ассоциации строительных вузов, 2003. – 499 с.
- 4 Худяков В.А., Прошин А.П., Кислицына С.М., Современные композиционные строительные материалы – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 216 с.
- 5 Основин В.Н. Строительные материалы и изделия в сельском строительстве и мелиорации. Практикум – Минск: ИВШ, 2006. – 235с.
- 6 Примеры и задачи по строительным материалам / Б.Г. Скрамтаев [и др.]; по ред. Б.Г. Скрамтаева – Москва: Высшая школа, 1970. – 229 с.
- 7 Инструкция по технологии изготовления конструкций и изделий из плотного силикатного бетона: СН 529-80. – Введ 23.10.1980. – Москва: Госстрой СССР, 1981. – 28 с. (стандарт отменен с 01.01.2008)
- 8 Известь строительная. Часть 2. Методы испытаний: СТБ ЕН 459-2-2007. – Введ. 30.01.2007. – Минск: Госстандарт, 2007. – 33 с.
- 9 Известь строительная. Методы испытаний: ГОСТ 22688-77. – Введ. 29.07.1977. – Москва: ВНИИСтром им. П. П. Будникова, 1977. – 14 с.

Учебное издание

Составители: Добрунова Валентина Михайловна
Левчук Наталья Владимировна
Филимонова Наталья Викторовна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ по дисциплине
«МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА»

для студентов специальности

1-70 01 01 «Производство строительных изделий и конструкций»

Ответственный за выпуск: **Филимонова Н.В.**

Редактор: **Строкач Т.В.**

Компьютерная верстка: **Кармаш Е.Л.**

Корректор: **Никитчик Е.В.**

Подписано к печати 16.09. 2008. Формат 60х84 1/16. Бумага «Снегурочка». Усл. п. л. 1,4.
Уч. изд. 1,5. Тираж 70 экз. Заказ № 583. Отпечатано на ризографе учреждения образования «Брестский государственный технический университет».
224017, Брест, ул. Московская, 267