

Цемент

Производство цемента включает две ступени: первая – получение клинкера, вторая – доведение клинкера до порошкообразного состояния с добавлением к нему гипса или других добавок. Первый этап самый дорогостоящий, именно на него приходится 70% себестоимости цемента. Происходит это следующим образом:

Первая стадия – это добыча сырьевых материалов. Разработка известняковых месторождений ведется обычно сносом, т. е. часть горы «сносят вниз», открывая тем самым слой желтовато-зеленого известняка, который используется для производства цемента. Этот слой находится, как правило, на глубине до 10 м (до этой глубины он встречается четыре раза), и по толщине достигает 0,7 м. Затем этот материал отправляется по транспортеру на измельчение до кусков равных 10 см в диаметре. После этого известняк подсушивается, и идет процесс помола и смешивания его с другими компонентами. Далее эта сырьевая смесь подвергается обжигу. Так получают клинкер.

Вторая стадия тоже состоит из нескольких этапов. Это дробление клинкера, сушка минеральных добавок, дробление гипсового камня, помол клинкера совместно с гипсом и активными минеральными добавками. Однако надо учитывать, что сырьевой материал не бывает всегда одинаковым, да и физико-технические характеристики (такие как прочность, влажность и т. д.) у сырья различные. Поэтому для каждого вида сырья был разработан свой способ производства. К тому же это помогает обеспечить хороший однородный помол и полное перемешивание компонентов.

В цементной промышленности используют три способа производства, в основе которых лежат различные технологические приемы подготовки сырьевого материала: мокрый, сухой и комбинированный.

Мокрый способ производства используют при изготовлении цемента из мела (карбонатный компонент), глины (силикатный компонент) и железосодержащих добавок (конверторный шлак, железистый продукт, пиритные огарки). Влажность глины при этом не должна превышать 20%, а влажность мела – 29%. Мокрым этот способ назван потому, что измельчение сырьевой смеси производится в водной среде, на выходе получается шихта в виде водной суспензии – шлама влажностью 30 – 50%. Далее шлак поступает в печь для обжига, диаметр которой достигает 7 м, а длина – 200 м и более. При обжиге из сырья выделяются углекислоты. После этого шарики-клинкеры, которые образуются на выходе из печи, растирают в тонкий порошок, который и является цементом.

Сухой способ заключается в том, что сырьевые материалы перед помолом или в его процессе высушиваются. И сырьевая шихта выходит в виде тонкоизмельченного сухого порошка. При сухом способе, которому, по всей вероятности принадлежит будущее цементного производства, навстречу горящим газам подают не шлак, а размолотое в порошок сырьё: известняк, глину, шлаки. При этом экономится топливо, которое при мокром способе расходуется на испарение воды.

Комбинированный способ, как уже следует из названия, предполагает использование и сухого, и мокрого способа. Комбинированный способ имеет две разновидности. Первая предполагает, что сырьевую смесь готовят по мокрому способу в виде шлама, потом её обезвоживают на фильтрах до влажности 16 – 18% и отправляют в печи для обжига в виде полусухой массы. Второй вариант приготовления является прямо противоположным первому: сначала используют сухой способ для изготовления сырьевой смеси, а затем, добавляя 10 -14% воды, гранулируют, размер гранул составляет 10 – 15 мм и подают на обжиг.

Цементная пыль в производстве цемента появляется в результате переработки тонкодисперсных минеральных материалов. Общее количество улавливаемой пыли на цементных заводах составляет до 30% всего объема выпускаемой продукции. До 80% всего количества пыли выбрасывается с газами из клинкерообжиговых печей. Пыль, выносимая из печей, является полидисперсным порошком, содержащим при мокром

способе производства 40-70, а при сухом – до 80% фракций размером менее 20 мкм. Минералогическими исследованиями определено, что в составе пыли содержится до 20% клинкерных минералов; из них двухкальциевого силиката α - и β -модификаций – 8-10, двухкальциевого феррита и четырехкальциевого алюмоферрита – 10-12, свободного оксида кальция – 2-14, щелочей – 1-8%. Основная масса пыли состоит из смеси обожженной глины и нераз-ложившегося известняка. Состав пыли существенно зависит от типа печей, вида и свойств применяемого сырья, а также способа улавливания.

Что такое осмотическое давление? (1 балл) Определить осмотическое давление цементной пыли при 293 К, если ее концентрация $1,5 \cdot 10^{-2}$ кг/м², средний радиус частиц 4 мкм, плотность $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³. (3 балла)

Определите скорость оседания частиц цементной пыли, эквивалентный радиус которых равен 7,5 мкм, в воздухе при температуре 279 К, вязкость воздуха при этой температуре равна $1,74 \cdot 10^{-4}$ Пас, плотность частиц $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³. (3 балла)

Определите сколько микропор приходится на 1 кг цемента, учитывая, что микропоры имеют цилиндрическую форму (диаметр 1,2 нм, высота 1,7 нм), удельный объем микропор составляет $0,5 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. (3 балла)

Гидратация цемента – химическая реакция клинкерных составляющих цемента с водой (присоединение воды), причем образуются твердые новообразования (гидраты), которые заполняют первоначально залитый цементом и водой объём плотным наслоением гелевых частиц, вызывая тем самым упрочнение. Первоначально жидкий или пластичный цементный клей превращается в результате гидратации в цементный камень. Первая стадия этого процесса называется загустеванием, или схватыванием, дальнейшая – упрочнением, или твердением.

Цементные частицы в виде дробленых зерен окружены водой затворения, объём которой относительно велик (50 –70 объёмных процентов). Этот объём заполняется новообразованиями, чтобы возникла прочная структура (цементный камень). Благодаря химическим реакциям с водой уже через несколько минут возникают как на поверхности зерен, так и в воде иглообразные кристаллы. Через 6 ч уже образуется так много кристаллов, что между цементными зёрнами возникают пространственные связи. Через 8–10 ч весь объём между постепенно уменьшающимися зёрнами цемента заполнен скелетом иглообразных кристаллов, который вследствие возникновения из $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ называется также «алюминатной структурой». Будучи до сих пор пластичной, масса начинает застывать, и происходит быстрое нарастание прочности. В оставшихся пустотах возникают одновременно, но сначала гораздо менее интенсивно продукты гидратации клинкерных минералов $2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ и $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$. Последние образуют однородный чрезвычайно тонкопористый ворс из очень малых кристаллов, так называемую силикатную структуру. Значение этой структуры все более увеличивается. Она является собственно носителем прочности цементного камня и приблизительно через сутки начинает вытеснять алюминатную структуру. В возрасте 28 суток (обычный срок испытания цемента и бетона) обнаруживается только силикатная структура.

Определите массу поглощенной воды при гидратации за 30 минут, если константа скорости гидратации равна $1,9 \cdot 10^{-3}$ мин, а предельная масса поглощенной жидкости составляет 0,334 кг. (5 баллов)

Рассчитайте интегральную и дифференциальную теплоту, образующуюся при взаимодействии цемента и воды, если масса поглощенной воды составляет 0,103 кг, коэффиценты А и В равны 87,4 и 0,384 соответственно. (3 балла)

Современное строительство требует создания все более прочных и долговечных бетонов. Такие бетоны получают путем комплексного использования химических и минеральных добавок, различных технологических приемов перемешивания и уплотнения бетонных смесей, различных видов и интенсивности теплового воздействия. При этом все перечисленные способы повышения прочности и долговечности вяжущих материалов и бетонов реализуются через влияние на микроструктуру и изменение структурных характеристик кристаллогидратной связки цементного камня и бетона.

Дайте характеристику микроструктуры цементного камня (основные структурные элементы и уровни, дефекты структуры, виды пористости, их влияние на прочностные свойства) (**3 балла**).

Рассчитайте приблизительное количество структурных элементов, образующихся в цементном камне нормального твердения при полной гидратации 1 кг цемента, оцените его пористость. Какое количество воды теоретически требуется для полного протекания реакций гидратации цемента следующего состава: C_3S – 65%, C_2S – 19%, C_3A – 4%, C_4AF – 12%? (**3 балла**)

Возможно ли получение на основе портландцемента материалов с прочностью на изгиб до 70 МПа, на сжатие до 600 МПа (**1 балл**)? Каковы теоретические пределы повышения прочности цементного камня (**1 балл**)? Какие факторы ограничивают возможности получения высокопрочных бетонов (**1 балл**)? Ответ обоснуйте с учетом физико-химических основ формирования структуры конструкционных материалов на основе цемента.

Дайте характеристику основным методам повышения прочностных характеристик цементных композитов (**2 балла**).