

Кузьменков М.И., профессор, докт.техн.наук.
Учреждение образования «Белорусский государственный
технологический университет»

СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМУ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМУ СОСТАВАМ ЦЕМЕНТА

MODERN REQUIREMENTS FOR MINERALOGICAL AND GRAIN-SIZE (GRANULOMETRIC) COMPOSITION OF CEMENT

АННОТАЦИЯ

Приводятся литературные и собственные экспериментальные данные об условиях, при которых в портландцементном клинкере могут формироваться фазы, провоцирующие появление в бетоне микроэлектроков, вызывающих коррозию стальной арматуры. Показано, что сжигание изношенных автопокрышек во вращающихся печах приводит к образованию гидролитически нестойкой клинкерной фазы, содержащей Fe^{2+} и вызывающей появление рыжих пятен на отделочных материалах, наносимых на железобетонные панели.

Высказана целесообразность оптимизации гранулометрического состава цемента путем регулирования режима его помола в замкнутом режиме.

ABSTRACT

Conditions under which Portland cement clinker phases causing the appearance of mikrocurrents in concrete have been analysed. The data on the influence of the above mikrocurrents on the corrosion of steel reinforcement have been obtained in the experimental work of the our as well as taken from other sources. It has been shown to the burning of used tyres in rotary kilns leads to hydrolytically unstable clay phase containing Fe^{2+} and causing the appearance of red spots on the finishing materials applied to the concrete panels.

The feasibility of optimization of cement composition size by controlling its grinding in a closed mode has been suggested.

К цементу, являющемуся главным компонентом бетона, в последнее время стали предъявляться повышенные требования, что обусловлено, прежде всего, двумя основными причинами. Первая

из них связана с необходимостью производить высокопрочный и сверхвысокопрочный до 20 МПа и выше бетон для возведения ответственных гражданских зданий и промышленных сооружений. Вторая причина связана с решением проблемы антикоррозионной защиты стальной арматуры, в особенности в густоармированном монолитном бетоне.

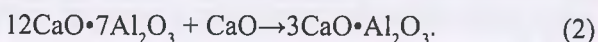
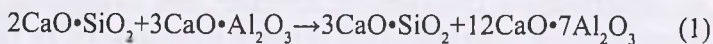
Разумеется, указанные проблемы не являются единственными, которые стоят перед наукой и цементным производством. Мы посчитали целесообразным остановиться именно на них, поскольку, на наш взгляд они ближе других касаются бетоноведения.

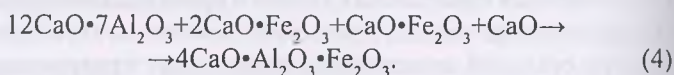
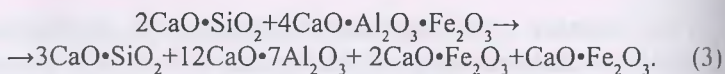
Особенности минералогического состава цементного клинкера и их влияние на свойства бетона. Первая особенность заключается в наличии в клинкере кроме общеизвестных фаз C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF также $C_{12}A_7$, C_2F , CF , что вызвано, по мнению З.Б. Энтина и В.Э. Юдовича его недожогом [1]. Кроме этих, своего рода промежуточных фаз в недожженном клинкере присутствуют сплавы указанных ферритов с CaO , а также фаза $9CaO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot FeO$.

Присутствие в клинкере указанных фаз, как правило, не определяется, а степень обжига оценивается по наличию свободного CaO . Однако такой подход не раскрывает полностью минералогическую картину. Влияние этих фаз на свойства бетона практически не изучено. Имеются лишь сведения [2] о негативной роли $C_{12}A_7$ (майенита), проявляющейся в повышенном комковании цемента, плохом схватывании, а также быстром слеживании из-за повышенной гигроскопичности этой фазы вплоть до окусковывания цемента при его транспортировке.

Позже такие фазы в клинкере стали называть фазами-маргиналами. Их появление в клинкере становится понятным исходя из нижеследующих представлений о процессе фазообразования, в частности образования алита.

Ранее по классическому представлению образование алита происходило вследствие взаимодействия белита с известью. Однако, в 1997 году на 10-ом международном конгрессе по цементу в Гетеборге было признано, что образование алита идет по более сложному механизму.





Из этого вытекает, что наряду с четырьмя основными клинкерными минералами C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF в недожженном клинкере присутствуют и после помола попадают в цемент C_{12}A_7 , C_2F , CF и другие, снижающие прочность и долговечность бетона.

Негативное влияние фаз-маргиналов состоит в их электростатической неравновесности. Так, C_{12}A_7 содержит фактически примерно 1 % избыточного кислорода и поэтому несет отрицательный заряд [3, 4]. Этот отрицательный заряд по принципу наследования передается гидрогелю $\text{AlO}(\text{OH})$, являющемуся наряду с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ основным продуктом взаимодействия майенита с водой.

Железосодержащие фазы C_2F и CF в печи взаимодействуя с CaO свободным, образуют сплав и, отдавая при этом кислород майениту, заряжаются положительно, за счет перехода содержащегося в нем Fe (III) в Fe (II). По отношению к воде сплав немного активнее чистых ферритов, но становится очень реакционноспособным после обратного перехода $\text{FeO}\rightarrow\text{Fe}_2\text{O}_3$, что может происходить уже в бетоне.

Причинами, вызывающими образование недожога клинкера, являются:

- занижение температуры обжига клинкера в целях экономии топлива;
- восстановительная среда в печи;
- большое количество подаваемой пыли в печь, а вместе с ней завышенное количество щелочей, замедляющих протекание вышеуказанных реакций (1-4).

Присутствующий в цементе майенит даже в незначительном количестве (1-2 %) провоцирует ложное схватывание, но в отличие от такового вызываемого дегидратацией гипса при помоле, алюминатное схватывание исчезает при затворении цемента горячей водой. Алюминатное ложное схватывание за 10-15 мин транспортировки бетонной смеси снижает осадку конуса с 18-22 до 5-7 см.

Различный газовый режим в печи при обжиге сырьевой смеси оказывает влияние на формирование клинкера, что приводит к кристаллохимическим превращениям в структуре минералов, определяющих свойства цементов. Особенно существенное влияние оказывает FeO при внедрении в решетку C_3S , который устойчив, если содержание вюстита в нем не более 1 %. Повышенное содержание FeO приводит к разрушению C_3S – основного носителя прочности.

Однако на этом негативное влияние FeO не заканчивается. «Избыточное» количество FeO, образующегося в восстановительных условиях в печи оказывается слабосвязанным в клинкере и в конечном итоге служит причиной образования коричневатых оттенков на поверхности бетона. Дополнительным доказательством этого является резкое увеличение коричневатых пятен на поверхности обоев, которыми оклеивают потолочные плиты. Анализ водных вытяжек «чистых» цементов и цементов, полученных из клинкеров, обжиг которых производился путем сжигания изношенных автопокрышек на цементном заводе ОАО «Красносельскстройматериалы» показал, что восстановительная среда за счет «копящего» пламени при горении резины вызывает окисление металлокорда преимущественно до FeO. Впоследствии в процессе ТВО происходит относительно легкое экстрагирование его из бетона в поровое пространство бетона. При последующем высыхании панели коричневатая влага окрашивает потолочные обои в рыжие пятна. Это приводит к неизбежной переклейке их, т.е. к дополнительным материальным и трудовым затратам.

Следует отметить, что резкое увеличение рыжих пятен на обоях в домах, возводимых ОАО «МАПИД» хронологически точно совпало по времени, когда в ноябре 2007 г. на ОАО «Красносельскстройматериалы» начали сжигать автопокрышки.

Совместное присутствие в цементе $C_{12}A_7$ и FeO приводит к следующим негативным последствиям. Как уже указывалось в бетоне вследствие реакций гидратации образуется $AlO(OH)$, несущий на своей поверхности отрицательный заряд. Ферриты кальция, образовавшиеся с участием FeO, несут на себе положительный заряд. Это служит причиной резкой интенсификации обычно весьма слабых токов, характерных для цементного камня, растворов и бетонов. Уровень напряженности их поля сильно

возрастает, что интенсифицирует коррозию стали в бетоне, несмотря на высокое значение $pH > 13$, хотя известно, что железо в водной среде при $pH > 10,5$ не окисляется.

Таким образом, это является еще одним негативным следствием недожога клинкера, которое выражается в дополнительных затратах на антикоррозионную защиту не только арматуры, но и опалубки. В странах ЕС примерно 18 % стальной арматуры цинкуют, а в железнодорожных шпалах, опорах ЛЭП и контактных сетях 100 %. Кроме того, 10 % арматуры изготавливают из нержавеющей стали.

По этой же причине в смазки для форм вынуждены добавлять специальные антикоррозионные химикаты, отчего их стоимость возрастает вдвое.

Негативные последствия присутствия в цементе фаз-маргиналов проявляются не только на стадии изготовления железобетонных конструкций. Более интенсивное протекание коррозионных процессов в бетонах по данным [5] вызывает сокращение срока их службы практически в два раза. Это явилось одной из главных причин отказа на заводах стройиндустрии в странах Западной Европы от пропаривания при 65-90 °С, заменив ее климатизацией при 35-45 °С. На заводах ФРГ законодательно запрещено пропаривать бетон при температуре выше 60 °С. Безусловно это требует существенного расширения производственных площадей и перестройку формовочных цехов.

Одним из радикальных средств борьбы с вышеназванной проблемой является применение специальных добавок, снимающих заряды с полюсов – источников аутомикроэлектротоков в результате чего гидратация $AlO(OH)$ и железосодержащих фаз-маргиналов будет протекать в нормальном режиме. Такая семикомпонентная порошкообразная добавка разработана (ТУ 5743-001-96438586-07) и с 2007 года успешно по данным [6] апробирована на ряде заводов России. Однако, это не единственный путь борьбы с недожогом. Другие способы касаются цементных заводов, а именно – введение в сырьевую смесь минерализаторов, повышение тонкости помола цемента и др.

Влияние дисперсности и гранулометрии на свойства цемента и бетона. Недожог цемента таит в себе большой резерв для улучшения его качества. В настоящее время тонкость помола цемента

на подавляющем большинстве заводов СНГ находится в пределах 100-320 м²/кг. Однако общая величина удельной поверхности, как оказалось, является недостаточно информативной. Ранее долгое время считалось, что фракция крупнее 60 мкм по теории микробетона Юнга полезна, т.к. обеспечивает фильтруемость бетона. Однако в последнее время показана вредность такой фракции, т.к. она не только не упрочняет, а наоборот разрушает бетон. Следовательно, тонкомолотые цементы и бетоны на их основе прочнее не только потому, что степень гидратации их в бетоне выше, и больше гидросиликатов кальция, создающих их структурную основу, но и в связи с отсутствием деструктивных воздействий от крупной фракции. Именно поэтому в среднем тонкость помола цемента за рубежом примерно на 100 м²/кг выше, чем на цементных заводах СНГ.

Последние исследования, выполненные на цементах различной степени измельчения, позволили выделить три основные фракции: до 5 мкм, 5-30 мкм, более 30 мкм. В зарубежных цементах содержание фракции до 5 мкм находится в пределах 20-22 %, в то время как на отечественных заводах эта величина не превышает 12-14 %. А ведь именно эта фракция ответственна за прочность не только в 2-х суточном возрасте, но и за марочную, что наглядно видно из данных таблицы [7].

Таблица 1

| Цемент | Гранулометрия | | | Удельная поверхность по Блейну | Прочность, МПа | |
|-------------|---------------|----------|---------|--------------------------------|----------------|----------|
| | <5 мкм | 5-30 мкм | >30 мкм | | 2 суток | 28 суток |
| ЦЕМ I 52,5Н | 14,4 | 52,8 | 32,8 | 307 | 27,9 | 70,8 |
| ЦЕМ I 42,5Н | 12,5 | 51,3 | 36,2 | 281 | 22,7 | 60,9 |
| ЦЕМ I 42,5Н | 12,0 | 45,7 | 42,3 | 255 | 21,7 | 58,3 |

Следовательно, можно полагать, что начальную прочность цемента в 2-х суточном возрасте определяет фракция класса < 5 мкм, а марочную (28-ми суточную) зерна класса 5-30 мкм. Фракция >30 мкм гидратируется медленно и поэтому существенного вклада в прочностные показатели не вносит, хотя и усиливает способность цемента к длительному росту прочности.

Из этого вытекает необходимость оценки тонкости помола цемента не по удельной поверхности и тем более по остатку

на сите 008, а по гранулометрическому составу, определяемому с помощью лазерного гранулометра.

Доказательством необходимости такого подхода являются данные по свойствам бетонов, полученных из цементов различной удельной поверхности. Так, из цементов с поверхностью 260, 360 и 460 м²/кг были получены бетоны одинакового класса. Причина, лежащая в основе такого на первый взгляд парадоксального факта кроется в существенной разнице гранулометрического состава. Оказывается, цементы с меньшей удельной поверхностью (260 м²/кг), но оптимальным соотношением фракций могут обеспечить практически такие же свойства бетонам, как и значительно более энергоемкие (на 25-30%) тонкомолотые (460 м²/кг), но в которых грансостав далек от требуемого.

Для того чтобы добиться оптимального гранулометрического состава цементов необходимо подвергнуть ревизии режим их помола на цементных заводах. Это большая и кропотливая работа должна проводиться на каждом заводе с учетом особенностей минералогического состава клинкеров. Технические возможности для успешного решения этой задачи вполне могут обеспечить динамические сепараторы пятого поколения, дающие возможность регулировать дисперсность цемента в пределах 300-700 м²/кг.

Таким образом, в задачу настоящего сообщения входило желание привлечь внимание научных работников и производителей бетона к большому резервам, которые, к сожалению, до сих пор не используются на отечественных заводах. Существующий в настоящее время дефицит цемента не создает благоприятную ситуацию на цементных заводах для того, чтобы приступить к решению этой весьма перспективной задачи, но в ближайшее время в Беларуси этой проблемы не станет и тогда резко возрастет спрос на цемент оптимального гранулометрического состава, не содержащего фаз-маргиналов.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Entine Z.B., Ioudovitch B.E. The liquid phase alite generation model in sintezing Portland cement clinker // 10-th International Congress on the Chemistry of cement. Gothenburg; Sweden, 1997. Amarkai, 1997. – Vol. 1/1i046.

2. Батутина, Л.С. Интенсификация твердения цемента предшрительной поверхностной гидратацией. Дис. ... канд. техн. наук. – М.: НИИЦемент, 1984. – 446 с.

3. Jeervatnham. New data on the mayenite composition. / Journal of Cement and Concrete Research. – Philadelphia, 1971. – Vol. 1 – № 1.

4. Hosono Hideo, Hayashi Katsuro, Miyakawa Masashi, Hirano Masahiro, Kim Sungwang, Ito Setsuro, Narushima Satoru. Method for preparing electroconductive mayenite type compound / Пат. № 05709900.4; заявл. 08.02.2005; опубл. 02.11.2006. Заявка 1717217 ЕПВ, МПКС 04В 35/653 (2006.01)% С 01 F 7/16 (2006.01).

5. Андраде, К. Расчет долговечности железобетонных конструкций с учетом состояния арматуры // Тр. Междунар. конф. «Бетон и железобетон. Пути развития». – М.: Дипак, 2005. – Т. I. – С. 321-330.

6. Ходович, Б.Э., Афанасьева, В.Ф., Зубехин, С.А., Миропольский, И.А., Войцеховская, Г.Л., Федунов, В.В. Значение проблемы качества цемента в современной России // Алитинформ. – 2008, – № 5(6). – С. 14-23.

7. Энтин, З.Б., Нефедова, Л.С. О дисперсности и гранулометрии российских и зарубежных цементов // Цемент и его применение. – 2008. – март-апрель. – С. 86-88.