

№ 10 дәріс

**Портландцементтің қатаюы
және оның қасиеті.**

Портландцементтің қатаюы және құрамы. Портландцемент қатайғанда, басқа тұтқырлар сияқты химиялық және физикалық құбылыстар сумен сфаласып қатайғанда біркелкі системада жүрмейді. Портландцемент бірнеше клинкерлі минералдардан тұрады, әрқайсысы цемент сумен араласқанда әр түрлі жаңа зат береді. Цементтің құрамындағы минералдардың сумен байланысу процессі бірдей жүреді.

Портландцемент қатайғанда басқа байланыстырғыштар сияқты сумен байланысқанда гидратация реакциясы жүреді. Портландцемент қатаю негізінен силикаттардың, алюминаттардың, алюмоферрит кальцийлерінің гидратациясын анықтайды. Сумен араласқанда қалыпты температурада C_3S арасында реакция жылдам жүреді.

Ауада қатайғанда байланыстырғыштардың ішкі бөлігінен су буланып ұшып кетеді, сөйтіп цемент тасының тығыздалуына әкеліп соқтырады.

Байков А.А. байланыстырғыш материалдардың қатаю анықтамасын ұсынды. Оның көзқарасы бойынша гидратациялық қатаятын қоюланған жағдайында болатынын дәлелдеді. Бұл теория бойыуша байланыстырғыш материалдың қатаю процессін 3 кезеңге бөледі.

1-ші кезең байланыстырғыш материалдың сумен араласуынан басталады. Сонымен бірге бұл процесспен бірге ерітінді гидратациясы жүреді. Бұл ксзеңде температура көтеріледі, бірақ та гидратация жүре береді.

2-ші кезеңде байланыстырғыш материал кристалдарының бетіндегі суды жүғу қасиеттері артады және бұл күйінде де гидратация жүре береді. Температура көтерілген сайын жылдамдық реакциясы арта түседі, ал кристалдың сыртқы бетінде жабық қабық пайда болады. Бұл кезең уақыт ұстамдылығының басталуына жетуі, ол өзінің жайылып кетуінен айырылады, бірақта беріктілік алмайды.

3-ші кезең қатаю беріктілігінің өсуімен жүретін уаңыты. Бұл кезде шығатын жылу азаяды. Гидратация мен гидролиздің тез жүруінен цементтің құрамындағы C_3S тез қанығады және де $Ca(OH)_2$ қанығып кетеді.

Судың әсерінен C_3S жай температурада гидратталынып гидросиликат кальций C_2SH_2 және C_5H пайда болады. C_3S және гипстен басқа су құйған кезде бір мезгілде C_3A гидраттанады және де гидроалюминат пайда болады. Ерітіндінің құрамындағы жоғарғы негізгі гидроалюминат пайда болады.

Гипспен C_3A , C_4AF байланысу реакциясы, гексагоналды формалы этtringит кристалл компоненттерінің пайда болуына жақсы әсерін тигізеді.

Цемент тасындағы этtringит пайда болу реакция 24-48 сағат аралағында аяқталады. Этtringиттің пайда болуы кристалл қаңқасын жасауға және беріктіліктің басталуына әсерін тигізеді.

Гидратациямен қатаюдың арқасында қалыпты қоюлықта жасалған цемент илемінің беріктілігі құмсыз сығылып сынғанда 1 күнде 20-40 МПа, иіліп сынғанда 5-8 МПа дейін жетеді. Цемент тасының қатаюы одан әрі клинкердің құрамындағы минералдардың гидратациясы арқылы жүреді. Портландцемент қатаюын клинкерді майда қылып ұнтақтау арқылы тездетуге болады және де өте қатты ұнтақтауға да болмайды, өйткені суды қажет етуі өседі, бұл цементтің беріктігіне және басқа қасиетіне әсерін тигізеді.

Жылу арқылы өңдеу яғни буландыру гидратация мен қатаю процессін тездетеді. Портландцемент төменгі температурада қатаяды, бірақ та беріктілігі өте жай жүреді.

Портландцемент қатаю жылдамдығы оның минералдық құрамына клинкердің размері мен құрамына, ұнтақтылығына және тағы басқаға байланысты болады. Цементтің құрамындағы минералдардың ішіндегісі тез қатайтын C_3S және C_3A . Қалыпты температурада портландцемент түгел гидратация жасағанда 5-27% химиялық байланыс суын ұстайды судын цементке қатынасы және ұнтақтылығы жоғары болса суды қор қажет етеді.

Портландцемент гидратациясы. Портландцемент сумен басқа түтқырлар сияқты жақсы байланысады. Гидратацияның арқасында түтқырдың түйіршіктерінде күрделі айналыстар болады, яғни жаңа гидраттар пайда болып олардың байланысты жаңа заттардың қатқасын береді, одан әрі цемент тасының құрамымен беріктілігі өседі. Портландцемент гидратация мен қатаудың негізі клинкер минералдарының суда еріп қанығып кеткен ерітінде пайда болуында. Клинкер минералдарының химиялық реакциясын гидратация механизмі мен жылдамдығы, цемент тасын құрылымы бірнеше факторларға байланысты: олар химиялық құрамы, ұнтақтылығы, температураға, қысымға және тағы басқаға. Қатқан цемент тасының физико-химиялық қасиеті цементтің құрамына, мөлшеріне, гидратациялану дәрежесіне т.б. байланысты.

Портландцементке су құйған кезден бастап, оның құрамындағы клинкер минералдары және гипс бір-біріне байланыссыз сумен байланыса бастайды. Портландцементке қосқан гипс ұнтақтау кезінде температураның жоғарлауынан дегидратқа айналып кетуі мүмкін.

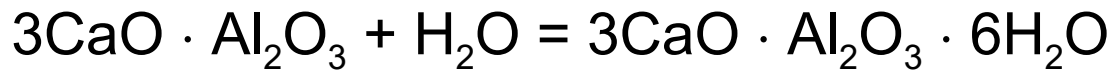
- Гипс құрамындағы CaSO_4 , C_3A өзіне тартып 3 сульфатты формалы гидросульфоалюминат кальцийін түзеді. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \blacksquare 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, ол цементтің уақыт ұстамдылығын жақсартады.
- Минералдардың ішінде- C_3S гидратацияға тез түседі. C_2S қарағанда 1 күннің ішінде C_3S гидратациялану дәрежесі 25-35%, белиттікі 5-10%.
- Юнг В.Н. цемент тасының қатаюуына бірнеше жылға созылатынын дәлелдей келе клинкер түйіршегінің сыртында жаңа қабық болатынын айтады, бұндай жағдайдың болуын «мик-робетон» деп атады.
- Сонымен бірге Юнг В.Н. цемент сапалы болу үшін оның түйіршіктерінің мөлшері 0-200 мкм дейін болу керек деп есептеледі.
- Қатаю дегеніміз байланыстырғыш материалдың сумен байланысу механизмі.
- Ле-Шателье қатаю теориясына мынандай мағлұмат айтты: байланыстырғыш материал сумен араласқанда әуелі ериді, одан әрі байланысын гидрат қосындыларын береді.

- Қазіргі көзқарас бойынша су мен портландцемент түйіршіктерінің байланысуы клинкер фазаларының бәгінде молекулаларды сіңіруден басталады деп түсіндіріледі және де бұл 1-ші гидратгы жана қосылыстардың пайда болуына әкеліп соқтырады. Сөйтіп цемент түйіршіктерінің үстінде гидрат қабықтары пайда болады.
- **Портланцементтің қатаюы.** Цементке су қосып илегеннен кейін ол ұстасып, бірте-бірте қатайып, тас тәрізді денеге айналады. Бұл құбылыстың негізгі себебі цементтің сумен химиялық реакцияға түсетіндігі және соның нәтижесінде пайда болатын гидросиликаттардың әуелі коллоид ерітінділер түзеп, одан кейін коагуляциялануында. Сумен әрекеттесу нәтижесінде алит үш молекула кальцийдің гидроксидін бөліп және кальцийдің гидраттанған силикатын түзіп, гидролиз жолымен ыдырайды:
- $$2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$$

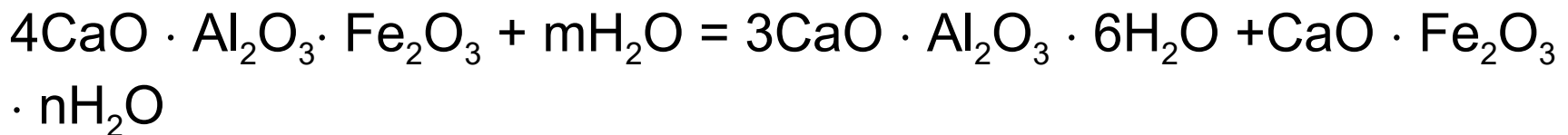
Белит болса, ол молекула ғана кальцийдің гидроксидін бөледі:



Цемент клинкеріндегі үш кальцийлі алюминат, молекула су қосып гидратқа айналады:



Ал төрт кальцийлі алюмоферрит сумен реакцияға түскенде 6 молекула суы бар үш кальцийлі гидроалюминат және бір кальцийлі гидроферрит түзеді:



Бұл реакциялар цемент клинкері минералдарын жеке алғанда жүреді. Ал кәдімгі цементті сумен араластырғанда жүретін реакциялардың саны жоғарыда көрсетілгендерден көбірек.

Цементтің ішіндегі гипс пен үш кальцийлі алюминаттың әрекеттесуінің салдарынан кальций гидросульфоалюминаты (минерал этрингит) пайда болады. Алғашқы кезде бұл коллоидты өте ұнтақ түрінде C_3A бөлшектерінің бетіне қонады да, цементтің ұстасу мерзімін қажетті уақыт аралығында сақтайды. $Ca(OH)_2$ (кальций гидроксидінің) кристалдануы салдарынан оның суда еріген концентрациясы азаяды. Бұл жағдайда этрингит ине сияқты кристалдар түзеді, цементтің бастапқы беріктігін қамтамасыз етеді. Өйткені, құрамында 31-32 молекула суы бар бұл гидросульфоалюминат оны түзетін заттардың (C_3A мен гипстің көлемдері мен салыстырғанда толтырады, цемент тасын берікті етеді. Онан әрі этрингит гипспен байланысудан кейін артылып қалған C_3F -пен әрекеттесіп, бір сульфатты гидроалюминат түзеді. Сонымен, цементке гипс қосу салдарынан кальцийлі гидроалюминаттар гидросульфоалюминаттарға айналады.

Цементтің гидротациялану және қатаю процестеріне әр түрлі жағдайлар әсерін тигізеді. Бұл факторларға жататындар: цемент клинкерінің химиялық-минералдық құрамы, ұнтағының майдалығы, араластырылған су мөлшері, гидратация және қатаю температурасы, қосылған қосымша заттардың түрлері және мөлшері. **Портландцемент тасының құрылымы.** Цементті сумен араластырғанда оның ұнтағының әрбір бөлшектерінің (түйіршіктерінің) сыртына (сыртқы бетіне) тез арада гидраттардан құралған қабық пайда болады. Бұл қабық цемент ұнтағының бөлшектерінің іш жағына су кіргізбей, олардың одан гидраттануына кедергі жасайды. Қатайған цементтің мұндай құрылысын профессор В.Н.Юнг микробетон деп атаған. Цемент тастың 75% көлемі кальцийдің гидроксидінен – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ және этрингиттің кристалдарымен өрнектелген, құрамы C-S-H символымен белгіленетін кальцийдің гидросиликаттары микрокристалдарынан, гельден тұрады. Цемент тастың құрылымында гидратталынған және гидратталынбаған (гидратацияланбаған) заттардан басқа саңылаулар бар: бұлар гельдің ішінде және гель кесектерінің арасында болады. Цемент тасы құрамында гель мен саңылаулар болғандықтан, ол кепкенде шөгеді (отырады), ал ылғалданса көлемін ұлғайтады.

Нормалы жағдайда уақыт өткен сайын баяу болса да цемент түйірлерінің іші де сумен реакцияға түсіп, цемент тастардың бірнеше және ондаған жылдардан кейін де беріктігін арттыруына себебін тигізеді.

Клинкер өндірудің құрғақ тәсілі. Клинкерді құрғақ тәсіл бойынша дайындау техникалық және экономикалық жағынан тиімді болады, егерде бастапқы шикізат материалдарының ылғалдық сипаттамасы 10-15 % дейін болған жағдайда, сонымен қатар химиялық құрамы және физикалық құрлымы бойынша біркелкі болса, яғни құрғақ шикізатты майдалағанда шикізат ұнының толығымен араласуын қамтамасыз етілсе.

Құрғақ тәсілмен клинкерді дайындағанда бастапқы шикізаттар әк тасы, саз және басқалары ұсақталынғаннан кейін кептіріледі және шарлы диірменде бірге №008 елегінде 6-10 % дейін қалғанша ұнтақталынады.

Циклонды жылу ауыстырғыштарда алдын ала жылумен өңдеу арқылы шикізат ұнын қысқа айналу пештерінде күйдіреді. Шикізат ұнын жылумен өңдеуді сонымен қатар конвейерлі кальцинаторларда пештен шыққан газдарды пайдалану арқылы да жүргізіледі. Сонымен бірге, шикізат ұнын түйіршік күйінде автоматты шахта пештерінде күйдіруге болады. Шикізат ұнын күйдіру тәсіліне байланысты өндірістің тізбегінде айырмашылықтары болады.

Шикізатты дайындау және оны жылу ауыстырғышы, декарбонизаторы, кальцинаторы бар айналу пештерінде күйдіру. Клинкерді жылу ауыстырғышы, декарбонизаторы, кальцинаторы бар айналу пештерінде алудың технологиялық тізбегі 4,5 сур. көрсетілген.

Әк тасы және саз ылғал өндірісінде пайдаланатындай қасиеттерімен өндіріледі. Одан әрі оларды өңдеу, яғни ұсақтау, майдалау, компоненттерді араластыру құрғақ тәсіл өндірісінің ерекшелігімен жүргізіледі. Әк тасы мөлшері 1-3 см болатын әуелі екі кезеңді кейде бір кезеңді ұсақтаудан өтеді. Кейде мұндай мақсатта қозғалып жүретін механизмдер, мысалы балғалы ұсақтағыштар пайдаланады.

Алынған тастар біріктірілетін қоймаға жіберіледі, онда жинақталған машиналардың көмегімен алғашқы шикізатты біркелкілеу жүргізіледі. Әкелінген сазда әуелі ұсақталынып бір мезгілде кептіріліп, одан әрі алғашқы шикізаттарды біркелкілеу жүргізілетін қоймаға жіберіледі. Бұл қоймалардан әк тасы және саз автоматты мөлшерлегіш арқылы салмағы бойынша қажетті мөлшерде шарлы диірменге жіберіліп, мұнда кептіріліп шикізат майда ұнтақталынады. Диірмендегі материалды кептіру үшін, айналу пешінде отынды жаққан кезде пайда болған түтін газдары жіберіледі. Шарлы диірмендер сепараторымен жабық циклде жұмыс жасайды. Диірменнен ұн шаңды газды қоспа түрінде шөгу циклонына жіберіледі, одан әрі қатты фаза бөлініп шығатын көлденең орналасқан электрофилтрге жетеді. Электрофилтрге келіп түсетін газдың температурасы 120-140 °C деңгейді ұстап тұру керек. Мұндай жағдайда газда қалатын шаңның мөлшері атмосфераға жіберілетін санитарлық нормаға жеткізіледі (75-90 мг/м³). Қай тәсілмен өндіру болсын негізінен өте майда ұнтақтауға жеткізген жөн. Өте майда ұнтақталғанда химиялық байланыс жақсы жүреді және де тез арада өтеді.

Қай өндіріс болса да өнімнің сапасын арттыруға, көлемін өсіруге, отынның шығымын азайтуға және т.б. жақсартуға тырысу керек. Зауыттардың қуаттылығы шикі заттың көлеміне және қажет етуіне байланысты болады. Зауыттардың орташа қуаттылығы 1 млн. т. асады.

Айналу пешінде цемент өндірудің кұрғақ тәсілінің тізбегі

1-эк тасы; 2-кептіру барабаны; 3-саз; 4-диірмен; 5-шикізат ұнының сүрлемі; 6-араластырғыш; 7-айналу пеші; 8-желдеткіш; 9-циклон; 10-сұраптағыш; 11-көмір ұсақтағышы; 11(а)-көмір; 12-диірмен; 13-клинкер; 14-қоспалар; 15-кептіру барабаны; 16-клинкер қоймасы; 17-клинкер; 18-гипс; 19-қоспалар; 20-диірмен; 21-цемент сүрлемі; 22-қаптау; 23-женелту

Циклонды жылу ауыстырғышты айналу пештерінің мөлшері 5x75 және 7x95 м болып келеді, ал олардың тәуліктік өнімділіктері 1600 және 3000 т. Отын шығыны 1 кг клинкерге 3250-3500 кДж. Бұл пештерде материалды күйдірілгенде жүретін процестер, ылғал тәсілде лайды күйдіргенде жүретін процестермен бірдей. Мұздатқыштан кейін салқындаған клинкер қай тәсіл болмасын қоймаға жіберіледі, сосын ұнтақталынып өңделіп цемент алынады.

Портландцемент өндірісінде клинкердің ұнтақтылығы 008 елегінен өткізгенде қалу мөлшері 8-10% болу керек. Ал жоғарғы маркалы цемент алғанда олардың ұнтақтылығы 008 елегінен өткенде 5%-тен аспауы керек. Шикізатты ұсақтау үшін 2 - 3 ұсақтағыштардан өткізеді, одан кейін диірменде ұнтақтайды. Әкелінген саздарды әуелі валды ұсақтағыштарда ұсақтайды, сосын диірменде немесе лай алынатын араластырғыштарда ылғалдылығы 60 - 70% болғанша араластырып алады.