



**ЦЕМЕНТ:
сировина, портландцемент,
пуцоланові добавки**

ПЛАН

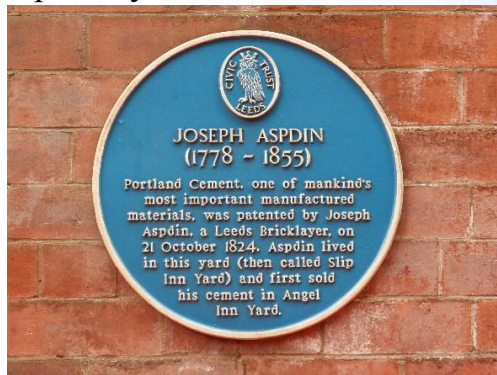
- ✓ Портландцемент
- ✓ Сировина для виробництва портландцементу
- ✓ Карбонатні породи
- ✓ Алюмосилікатні породи
- ✓ Хімічні процеси під час виробництва цементу



Портландцемент (англ. portland cement — від назви острова Портленд у Великій Британії) — гідравлічна в'яжуча речовина у вигляді порошкового продукту сумісного помелу портландцементного клінкеру з двоводним гіпсом.

(в літературі часто цей термін скорочують до «цемент»)

У 1824 році англійський каменяр **Джозеф Аспдін** отримав патент на "Вдосконалений метод виробництва штучного походження каменю". Він нагрівав суміш дробленого вапняку та глини в кухонній печі, перемелював отриману суміш в порошок і одержав гідравлічний цемент - «портландцемент», який твердне при додаванні води. Назву дістав від однойменного острова Портленд в Англії, звідки Д. Аспдін брав сировину.



**Джозеф Аспдін
вважається
винахідником
"сучасного"
портландцементу.**

Сировина, що використовується для виробництва портландцементу

Основні компоненти цементу:

- портландцементний клінкер
- гіпс
- мінеральні добавки (опока, золи, трепел, шлак та ін.).

Залежно від мінералогічного складу та вмісту активних мінеральних добавок згідно стандарту *цементи підрозділяють на:*

- *портландцемент*
- *портландцемент з мінеральними добавками (10 - 21%),*
- *шлакопортландцемент (21 - 80% шлаку)*
- *пуцолановий портландцемент (20 - 40% добавок вулканічного і осадового походження)*
- *композиційний цемент.*

Слід розрізняти:

- сировина для одержання клінкеру
- додаткові матеріали для отримання різновидів портландцементу



Типи і склад цементів (згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010)

| Тип цементу | Найменування цементу | Умовна позначка цементу | Речовинний склад цементу, у відсотках за масою ¹⁾ | | | | | |
|-------------|--|-------------------------|--|-------------------------------|------------------------|-----------------|----------|----------------------|
| | | | Основні компоненти | | | | | Додаткові компоненти |
| | | | Портландцементний клінкер К | Гранульований доменний шлак Ш | Пуцоланові матеріали П | Зола-внесення З | Вапняк В | |
| I | Портландцемент | ПЦ І | 95-100 | – | – | – | – | 0-5 |
| II | Портландцемент з шлаком | ПЦ II/A-Ш | 80-94 | 6-20 | – | – | – | 0-5 |
| | | ПЦ II/B-Ш | 65-79 | 21-35 | – | – | – | 0-5 |
| | Портландцемент з пуцоланом | ПЦ II/A-П | 80-94 | – | 6-20 | – | – | 0-5 |
| | Портландцемент з золою-внесення | ПЦ II/A-З | 80-94 | – | – | 6-20 | – | 0-5 |
| | Портландцемент з вапняком | ПЦ II/A-В | 80-94 | – | – | – | 6-20 | 0-5 |
| | Портландцемент композиційний ²⁾ | ПЦ II/A-К | 80-94 | ← 6-20 → | | | | 0-5 |
| ПЦ II/B-К | 65-79 | ← 21-35 → | | | | 0-5 | | |
| III | Шлакопортландцемент | ШПЦ III/A | 35-64 | 36-65 | – | – | – | 0-5 |
| | | ШПЦ III/B | 20-34 | 66-80 | – | – | – | 0-5 |
| | | ШПЦ III/B | 5-19 | 81-95 | – | – | – | 0-5 |
| IV | Пуцолановий цемент ²⁾ | ПЦЦ IV/A | 65-79 | – | ← 21-35 → | | | 0-5 |
| | | ПЦЦ IV/B | 45-64 | – | ← 36-55 → | | | 0-5 |
| V | Композиційний цемент ²⁾ | КЦ V/A | 40-64 | 18-40 | ← 10-20 → | | | 0-5 |
| | | КЦ V/B | 20-39 | 41-60 | ← 20-40 → | | | 0-5 |

¹⁾ Значення в таблиці відносяться до суми основних та додаткових компонентів цементу, що прийнята за 100 %, і не враховують кількість добавок, що містять кальцій сульфат, і технологічні добавки.

²⁾ У портландцементі композиційному, пуцолановому та композиційному цementsах основні компоненти (окрім портландцементного клінкеру) мають бути наведені в позначках цементу.



Портландцементний клінкер (основа цементу) – продукт випалювання до спікання (1300-1450°C) сировинної суміші вапняку та глинистих порід або їх природніх сумішей – мергелів.

Використовують також різноманітні відходи промисловості: шлаки, золи, нефеліновий шлам та ін.



Термін «клінкер» походить із стародавньої технології виготовлення керамічної цегли.

Клінкер (нім. Klinker) — спечені глиняні вироби, зазвичай у вигляді цегли.

Клінкерний фасад



Сировина для виробництва портландцементного **клінкеру**

Природна сировина:

- карбонатна сировина (вапняк, крейда) CaCO_3 ~ 75 %
- алюмосилікатна сировина (глини, мергелі)
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Техногенна сировина:

- доменний гранульований шлак
- зола-виносу ТЕС
- піритні недогарки
- червоний шлак

Доцільність введення залізовмісних компонентів у сировинну суміш для виготовлення портландцементного клінкеру з позицій ресурсозбереження полягає у флюсуючій дії оксидів заліза, інтенсифікації процесів спікання, підвищенні продуктивності оберткової печі випалу і зменшенні питомих витрат природного палива.

Структура впливає на міцність породи, що в свою чергу регламентує умови та спосіб випалювання сировини – у шахтних чи оберткових печах.



Стадії виробництва портландцементу :

- ❑ одержання клінкеру
- ❑ тонке подрібнення (помел) клінкеру з добавками (під час помелу до клінкеру додають 3-5 % гіпсу (для регулювання процесів тужавіння та твердіння) та інші активні мінеральні добавки, пластифікатори тощо.



Для виробництва 1 т цементного клінкера (напівпродукту, який одержують при випалюванні тонкоподрібненої суміші вапняку з глиною) витрачається 1,7-2,1 т основної мінеральної сировини середньої вологості, причому 75-82% складає карбонатний компонент, 18-25% глинистий. Усі інші види сировинних матеріалів (залізисті добавки, флюорит, фосфогіпс, кремнефлуористий натрій) використовуюються в значно менших кількостях.

Родовища цементної сировини в Україні зосереджені в основному в районах розвитку карбонатних порід: Дніпровсько-Донецької, Львівської, Причорноморської западинах, на Волино-Подільській плиті. Розвідані запаси цементної сировини на території України містять Амвросіївське, Краматорське, Шебелинське, Добрянське, Здолбунівське, Гуменецьке та ін. родовища.



Хімічний склад портландцементного клінкеру (%):

CaO – 63...66

SiO₂ – 21...24

Al₂O₃ – 4...8

Fe₂O₃ – 2...4

*Визначають хімічну
придатність
природної сировини*

MgO – 0,5...5

SO₃ – 0,3...1

Na₂O+K₂O – 0,4...1

TiO₂+Cr₂O₃ – 0,2...0,5

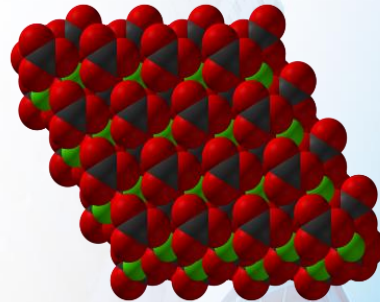
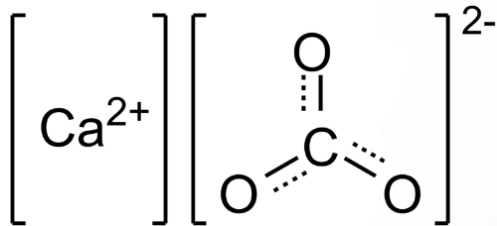
*знижують якість
цементу,
тому їх вміст у
сировині
обмежують*

I. КАРБОНАТНІ ПОРОДИ

Карбонатні породи - це клас осадових порід, що складаються переважно з карбонатних мінералів:

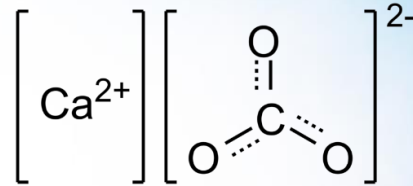
- **вапняки**, які складаються з кальциту або арагоніту (різні кристалічні форми CaCO_3)
- **крейда** (90-99 % кальциту CaCO_3)
- **доломіти** (95 % мінералу доломіту $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, звичайно з домішками кальциту, іноді гіпсу, ангідриту та оксидів заліза)

Між доломітами та вапняками існує безперервний ряд перехідних карбонатних порід, крайніми членами якого є чисті вапняки та доломіти.



ВАПНЯКИ

Основу кристалічної структури вапняків складають групи CO_3^{2-}



Кращою сировиною є чисті вапняки, які теоретично вміщують 56 % CaO та 44 % CO₂.

| Різновид вапняку | Склад (%) | | |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| | CaCO ₃ | MgCO ₃ | глина |
| Крупнозернистий | 95-100 | 0-3 | 0-2 |
| Щільний дрібнозернистий | 87-95 | 0-3 | 3-8 |
| Мергелізований | 75-90 | 0-5 | 8-25 |
| Доломітизований | 75-90 | 5-20 | 0-8 |

Вапняки складаються мінералами ізоморфного ряду «кальцит-арагоніт» загальної формули CaCO₃.




Вапняк — осадова гірська порода, що складається головним чином з кальциту з домішками глинистого матеріалу, кремнезему, оксидів заліза та інших. Найпоширеніший різновид карбонату кальцію. Вапняк утворюється на дні морів внаслідок нагромадження органічних решток (переважно черепашок) та осадження CaCO_3 з морської води.

Хімічний склад чистих вапняків близький до кальциту, де CaO — 56 % і CO_2 — 44 %.

Вапняк може містити домішки глинистих мінералів, доломіту, кварцу, рідше — гіпсу, піриту і органічних залишків, які визначають назву вапняку.

Доломітизовані вапняки містять 4-17 % MgO ,
мергелісті — 6-21 % $\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$.

Випал вапняку дає негашене вапно — стародавній в'язучий матеріал, що досі застосовується у будівництві:



Велика піраміда
Гізи, одна з Сім
чудес
Стародавнього
світу, мала
зовнішню
оболонку,
виготовлену
повністю з
вапняку.



Структури кальциту і арагоніту

| | Кальцит | Арагоніт |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Хімічна формула | CaCO ₃ | CaCO ₃ |
| Сингонія | тригональна | ромбічна |
| Твердість за шкалою Мооса | 3 | 3,5 – 4,0 |
| Дисоціація | 896-910°C | при 400°C переходить у кальцит |
| Колір риски | білий, до сіруватої | білий |
| Густина | 2,6—2,7 | 2,9 – 3,0 |
| Розчинність | розчиняється в розведених кислотах | розчиняється в розведених кислотах |

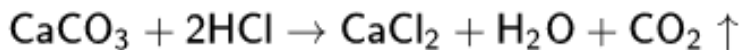
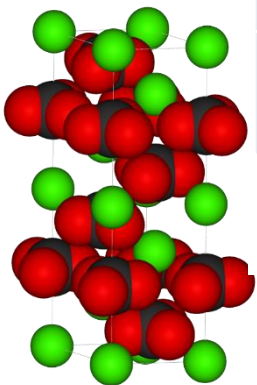
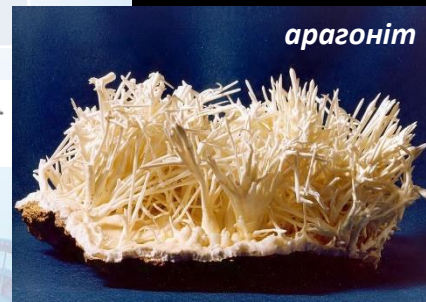


кальцит



кальцит

арагоніт



Модель кристалічної ґратки кальциту. Сіримі лініями показані межі одичної комірки. Зелени кульки - Ca, червоні - O, чорні - C

Крейда — гірська карбонатна порода білого кольору, м'яка, нерозчинна у воді, що на 90-99 % представлена кальцитом, який складається з кальцитових залишків морських планктонних водоростей та дрібних частинок черепашок найпростіших організмів. Утворюється на дні морів внаслідок нагромадження органічних решток (переважно черепашок) і осадження CaCO_3 з морської води.

Крейда містить значно менше домішок і значно м'якша за вапняк.

Крейда зустрічається в багатьох місцях і утворює великі поклади. Крейду розробляють на Донбасі, у Придніпров'ї, Придністров'ї та в інших районах України.

Крейда практично не придатна для випалювання у шахтних печах у зв'язку із своєю м'якістю



КРЕЙДА



Крейдяні острови Нідлс біля західного узбережжя острова Уайт (біля Англії)

Хімічний склад карбонатної сировини

| Назва проби | Вміст оксидів, мас.% | | | | | | |
|-------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|--------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | в.п.п. |
| Крейда здолбунівська | 0,77 | 0,25 | 0,13 | 55,0 | 0,25 | 0,08 | 43,49 |
| Вапняк дубовецький | 3,13 | 0,06 | 1,05 | 52,82 | 0,52 | 0,10 | 42,32 |

Фізичні властивості карбонатної сировини враховують при визначенні способу виробництва цементу – мокрого або сухого.

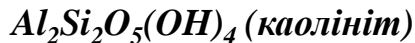
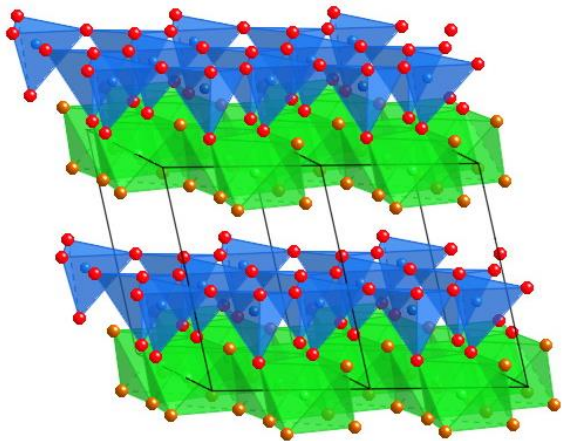
М'які породи вапняків мають високу вологість (до 35 %), здатні до утворення стабільних шламів, тому доцільним є використання **мокрого способу виробництва цементу**.

Тверді вапняки, ракушняк характеризується кар'єрною вологістю в межах 5-8 % і більш ефективні до використання за **сухим способом виробництва цементу**.

Оцінка якості карбонатної сировини для виробництва клінкеру

| Природна сировина | Вміст CaCO_3 (%) | Оцінка придатності |
|----------------------|---------------------------|--------------------|
| Вапняк високоякісний | 95-100 | Висока |
| Вапняк мергелистий | 90-95 | |
| Мергель вапняковий | 80-90 | |
| Мергель натуральний | 75-80 | Середня |
| Мергель рядовий | 40-75 | |
| Мергель глинистий | 15-40 | Низька |
| Глина мергелиста | 5-15 | |
| Глина рядова | 0-5 | |

II. Алюмосилікатні породи



(Si блакитний, O червоній, Al зелений,

OH групи світло-коричневий) – двошарові пакети

Глини складу $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$
(вносять до сировинної суміші
оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)

Мінерали наступних груп:

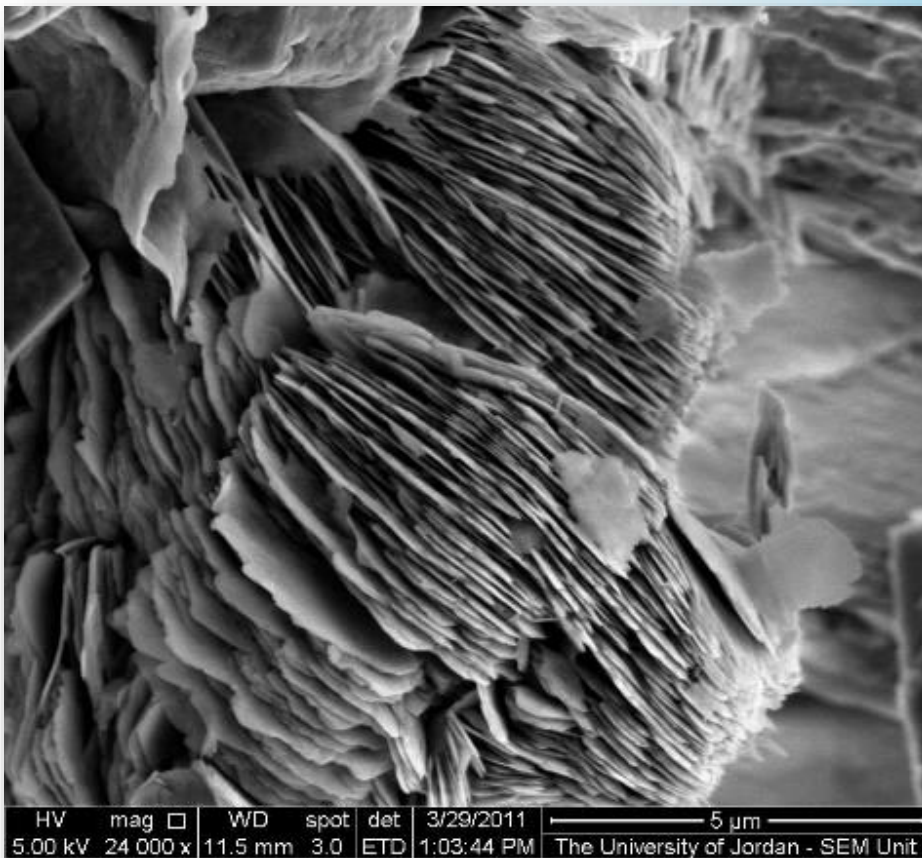
- каолініту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
- галуазиту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$
- монтморилоніту (вміст оксидів
коливається у широких межах)

Структурні особливості глинистих мінералів дають можливість для розміщення в міжпакетних прошарках катіонів Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Na^+ , Ti^{4+} , які змінюють структуру окремих клінкерних фаз, входячи до їх складу.

Найважливіша характеристика глин для цементного виробництва – пластичність і здатність до шламоутворення.



Каолінит

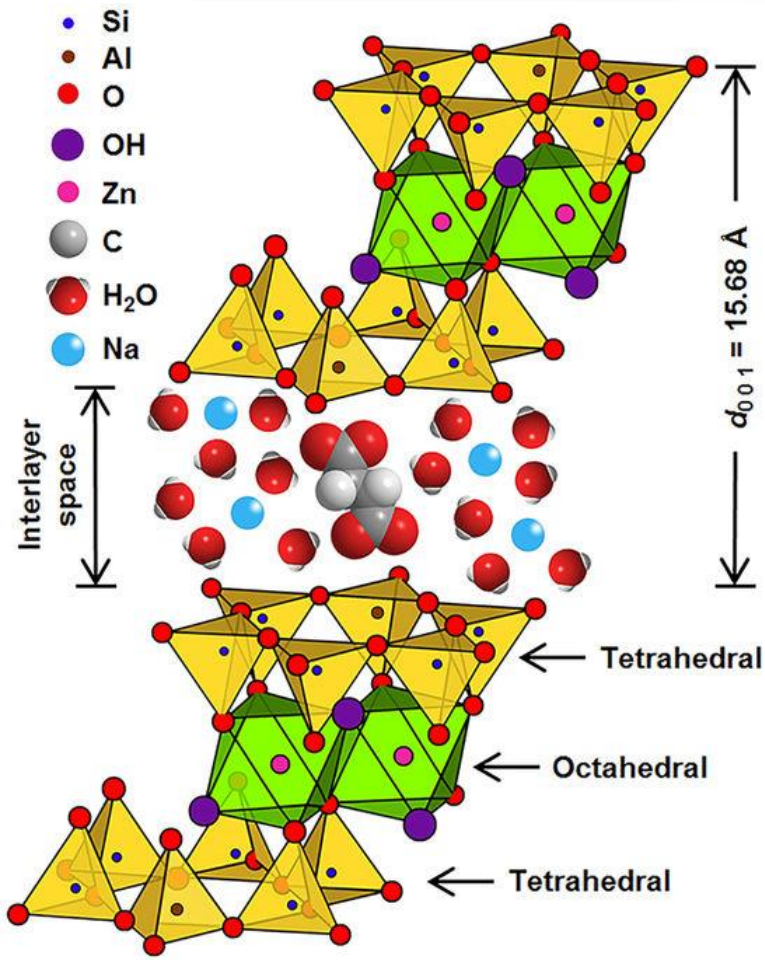


КАОЛІНІТ

(зображення скануючого електронного мікроскопу,
збільшення у 24000 разів)



Монтморилоніт



*Мінерали цієї групи складаються трьома пакетами – два силіційоксигенових та один алюмінатний між ними. Між пакетами знаходиться вода в кількості від 11 до 26 %, яка може поглинатися та виділятися мінералами, що **визначає здатність до набухання та дегідратації.***

МЕРГЕЛЬ – полімінеральна порода

Мергель — осадова гірська порода змішаного глинисто-карбонатного складу, яка представлена переважно вапняком та глинами; містить:

50-75 % карбонатів CaCO_3 (кальцит, рідше доломіт)

50-25% глина ($\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$, $\text{R} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$).

У залежності від породоутворюючого карбонатного мінералу мергелі поділяються на: **вапнякові і доломітові**;

Залежно від складу некарбонатної частини: **глинисті, кремнеземисті, гіпсові** тощо.

На відміну від глини, з якою він дуже схожий, інтенсивно реагує на розчин хлоридної кислоти (шипить і виділяє вуглекислий газ CO_2). Утворюється з осаду в морях і озерах.

Цементні мергелі – мергелі, які містять 75-80 % CaCO_3 .

За запасами мергелів (7 родовищ) перше місце в Україні займає Донбас. Використовують мергель у цементній промисловості, будівництві.



МЕРГЕЛЬ



Корегуючі компоненти сировини для клінкеру

Покликані забезпечити відповідність складу сировинної суміші розрахунковим показником.

Вміст SiO_2 регулюється додаванням опоки, діатоміту, порід вулканічного походження.

Діатоміти і трепели – сірі або жовтуваті поруваті породи, що складаються із $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та частково містять глину і вапняк.

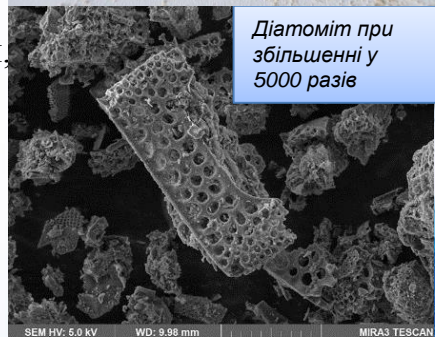
Опоки – мають те ж походження і склад, що й діатоміти та трепели, але є вторинними по відношенню до них, мають більшу густину.

Вміст Al_2O_3 корегується вогнетривкою глиною, бокситовими породами (містять $\text{Al}(\text{OH})_3$)

Вміст Fe_2O_3 регулюється піритними недогарками, залізною рудою, яка містить 60-75 % FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Проте такі продукти водночас несуть до 11 % SO_3 .



**Діатоміт
(гірська мука)**



Діатоміт при збільшенні у 5000 разів



Опока

Активні мінеральні добавки

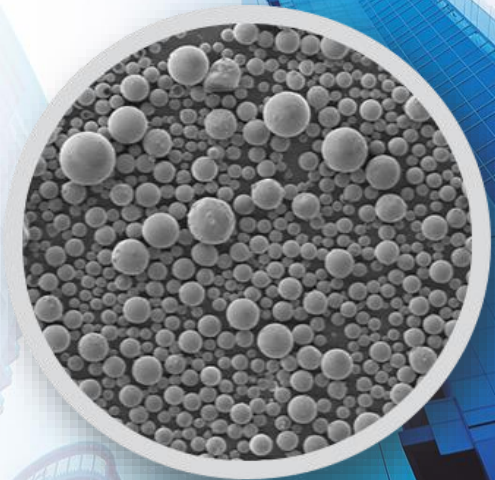
(ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ПРИ СУМІСНОМУ ПОМЕЛІ З КЛІНКЕРОМ)

Шлак — розтоплена або затверділа маса різних домішок, золи і флюсів, що є побічним продуктом металургійних процесів і використовується для виготовлення в'язучих матеріалів (шлакоцемент). За хімічним складом наближаються до портландцементного клінкеру з дещо меншим вмістом CaO.

Головні компоненти шлаку — кислотний оксид SiO_2 і основні оксиди CaO, FeO, MgO, а також нейтральні Al_2O_3 і (рідше) ZnO.

Зола виносу — корегуюча добавка, яка є носієм SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Утворюється при випалювання вугілля на ТЕС за рахунок того, що пласти природного палива супроводжують мінеральні речовини різного хімічного складу. При температурі до 1300°C такі речовини утворюють алюмосилікатне скло у вигляді золи, яка підхоплюється димовими газами і осідає на електрофільтрах. **Зола сприяє рухомості свіжих бетонів, заповнює мікропори і робить бетон більш щільним (монолітним).**



Чинники доцільності використання відходів промисловості як техногенної сировини:

- ❑ **екологічні** (визначаються зменшенням забруднення земельної території та охороною довкілля);
- ❑ **економічні** (визначаються зменшенням витрат на будівництво і експлуатацію споруд для накопичення відходів);
- ❑ **ресурсозберігаючі** (визначаються підвищенням рівня комплексного використання сировини, в тому числі як технологічної або як альтернативного палива).

Хімічний склад техногенної сировини

| Назва проби | Вміст оксидів, мас.% | | | | | | | | | |
|-------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|--------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | в.п.п. |
| Шлак доменний | 40,3 | 8,65 | 0,71 | 0,25 | 43,16 | 4,08 | - | 0,43 | 0,54 | - |
| Піритні недогарки | 16,70 | 4,76 | 70,39 | 0,25 | 1,26 | 1,35 | 0,52 | 0,14 | 0,25 | 2,52 |
| Червоний шлам | | | | | | | | | | |
| МГЗ | 9,80 | 16,50 | 47,80 | 5,80 | 4,10 | 0,05 | 0,10 | 4,20 | 0,05 | 11,00 |
| ЗАЛК | 7,10 | 16,60 | 50,00 | 5,28 | 6,34 | 0,18 | 0,05 | 2,80 | 0,10 | 11,70 |
| Зола-виносу | 46,12 | 18,00 | 22,17 | 1,78 | 4,03 | 1,46 | 0,21 | - | 2,10 | 1,49 |