

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА**Щербак Д.В., Тлехусеж М.А.***ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар,
e-mail: daniilshcherbak@yandex.ru*

В данной статье приведена основная классификация минеральных (неорганических) вяжущих веществ, описаны главные свойства и различия между воздушными и гипсовыми вяжущими веществами, являющимися неотъемлемой частью любого вида строительства. Проведен анализ основных неорганических вяжущих веществ, таких как: строительная воздушная известь, гидравлическая известь, романцемент и портландцемент, применяемых в современном строительстве. Также кратко описаны процессы их производства и веществ, из которых все эти вяжущие вещества производят. Рассмотрен химический состав вяжущих материалов, реакции процессов твердения, их скорость и интенсивность. Наиболее подробно рассмотрен портландцемент (одно из самых распространенных в строительстве вяжущих веществ), процесс взаимодействия веществ, входящих в состав портландцемента, с водой, стадии его структурирования и основные качественные характеристики. А также приведены исследования инновационных методов сохранения прочности бетонов, обеспечивающих сокращение затрат на ремонт путем введения в состав специальных видов бактерий, которые способствуют постепенному самостоятельному восстановлению структуры бетонов. Исходя из результатов приведенного в статье исследования, представлен наиболее подходящий для данной задачи вид бактерий, который носит название «B. Subtilis».

Ключевые слова: неорганические вяжущие вещества, воздушные вяжущие вещества, гидравлические вяжущие вещества, романцемент, портландцемент

INORGANIC BINDERS**Shcherbak D.V., Tlekhusezh M.A.***Kuban State Technological University, Krasnodar; e-mail: daniilshcherbak@yandex.ru*

This article presents the main classification of mineral (inorganic) binders, describes the main properties and differences between air and gypsum binders, which are an integral part of any type of construction. The analysis of the main inorganic binders, such as: building lime, hydraulic lime, romance cement and portland cement used in modern construction, has been carried out. Also briefly describes the processes of their production and the substances from which all these binders produce. The chemical composition of binders, the reaction of hardening processes, their speed and intensity are considered. Portland cement (one of the most common binders in construction), the process of interaction of the substances that make up Portland cement with water, the stages of its structuring and basic quality characteristics are considered in detail. There are also studies of innovative methods for maintaining the strength of concrete, which reduce the cost of repair by introducing special types of bacteria into the composition, which contribute to the gradual independent restoration of the structure of concrete. Based on the results of the research presented in the article, the most suitable type of bacteria for this task is presented, which is called «B. Subtilis».

Keywords: inorganic binders, air binders, hydraulic binders, romance cement, portland cement

Вяжущими называются вещества, которые затвердевают вследствие протекания в них различных физических и химических явлений. Они выступают в роли цементирующего компонента. В процессе затвердевания вяжущие соединяют какой-либо заполнитель, используемый в данном растворе. Это уникальное свойство некоторых веществ создавать прочную монолитную конструкцию нашло широкое применение в строительстве. На основе свойств вяжущих веществ создаются фундамент и стены зданий и сооружений, производятся различные отделочные и фасадные работы, а также строятся дороги.

Бетон – искусственный каменный материал, который получают в результате затвердевания смесей, состоящих из вяжущего вещества, мелкого или крупного заполнителя (песка, щебня или гравия) и некоторых специальных добавок. Процессы твердения вяжущих веществ должны удов-

летворять трем основным требованиям: протекать в нужном направлении и достигать заданной глубины превращения (термодинамическое); протекать с оптимальной скоростью (кинетическое); обеспечивать технологичность процесса и получение продуктов с необходимыми свойствами (технологическое).

Твердение всех вяжущих веществ можно представить в виде общей схемы гидратационного твердения. Гидратационным твердением называется твердение, происходящее в результате взаимодействия вяжущего вещества и воды. При этом безводные исходные вещества превращаются в гидраты, гидратные новообразования которых кристаллизуются, их кристаллы переплетаются и разрастаются, образуя прочное камнеподобное вещество [1].

Минеральные вяжущие вещества. Минеральными вяжущими веществами называют неорганические порошкообразные

материалы, которые после смешивания с водой образуют пластичную массу, которая постепенно превращается в камневидное тело. Большинство вяжущих веществ твердеет в результате их взаимодействия с водой. Этот процесс длительный и иногда продолжается даже после того, как было изготовлено сооружение. Неорганические вещества делятся на 2 класса: воздушные и гидравлические.

Воздушные вяжущие вещества. Воздушные вяжущие вещества – это те вещества, продукты твердения которых сохраняют свои свойства исключительно в воздушной среде, в то время как при контакте с водой они теряют прочность, деформируются и, в конечном счете, разрушаются. Именно поэтому воздушные вяжущие вещества используются только при постройке наземных сооружений, не имеющих прямого контакта с водной средой. К таким материалам относятся: гипсовые вяжущие, воздушная известь (негашеная комовая известь, гашеная молотая известь), магнезиальные вяжущие, кислотостойкий цемент, растворимое стекло и прочие.

Гипсовые вяжущие вещества. Гипсовые вяжущие вещества – материалы, которые состоят из полуводного гипса или ангидрита и получают которые, как правило, тепловой обработкой исходного сырья или его помолу. Гипсовые воздушные вяжущие вещества в зависимости от температуры тепловой обработки классифицируются на две категории: низкообжиговые (собственно гипсовые) и высокообжиговые (ангидритовые). Первую категорию получают при помощи тепловой обработки при относительно низких температурах (110-180 °С). Они имеют в своем составе главным образом полуводный гипс $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Вторая категория обжигается при более высоких температурах (600-900 °С). В их составе преимущественно безводный гипс (ангидрит CaSO_4). Высокообжиговые вяжущие отличаются более медленным, чем у низкообжиговых, твердением.

К низкообжиговым гипсовым вяжущим веществам относятся строительный гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$); формовочный гипс (96% $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$); высокопрочный (технический) гипс ($\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$); гипсовые вяжущие из гипсосодержащих материалов. К высокообжиговым относятся ангидритовое вяжущее (ангидритовый цемент CaSO_4); высокообжиговый гипс (эстрих – гипс $\text{CaSO}_4 \times \text{CaO}$).

При производстве гипсовых вяжущих веществ применяют естественный двуводный гипс, ангидрит, глиногипс. Нередко

применяют отходы химической промышленности, имеющие в своем составе двуводный, безводный и редко полуводный сернистый кальций или его смесь (фосфогипс, борогипс и др.) [1].

Реакция затвердевания гипса протекает по схеме (1):



Строительная воздушная известь. Строительная воздушная известь (CaO) – продукт, который получают из известковых и известково-магнезиальных карбонатных пород путем обжига их до максимального удаления углекислоты и который состоит в большей части из оксида кальция. Содержание примесей (глины, кварцевого песка и т. д.) в карбонатных породах не должно превышать 6-8%. При большем количестве таких примесей после обжига получают гидравлическую известь. Различают следующие виды воздушной извести: известь негашеную комовую, известь негашеную молотую, известь гидратную (пушонку), известковое тесто.

Известь негашеная комовая имеет в своей структуре куски разной величины. Ее химический состав полностью состоит из свободных оксидов кальция и магния (преимущественно оксида кальция). В ее составе могут быть неразложившийся карбонат кальция, а также силикаты, алюминаты и ферриты кальция и магния, которые образовались при обжиге во время взаимодействия глины и кварцевого песка с оксидами кальция и магния.

Известь негашеная молотая представляет собой порошокидный продукт измельченной комовой извести. По химическому составу она повторяет ту известь, из которой была получена.

Гидратной известью называется высокодисперсный сухой порошок, который получают гашением комовой или молотой негашеной извести тем количеством жидкости, которое обеспечивает переход оксидов кальция и магния в их гидроксиды. Гидратная известь состоит в основном из гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и небольшого количества примесей.

Известковым тестом называется продукт, который получают при гашении комовой или молотой негашеной извести водой в том количестве, которое необходимо для перехода оксидов кальция и магния в их гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и на образование пластичной массы. Такое тесто содержит обычно 50-55% гидроксидов кальция и магния и 50-45% механически- и адсорбционносвязанной воды.

Качество воздушной извести оценивается по такому показателю как, содержание оксидов кальция и магния. Чем их больше, тем качество выше [2].

Гидравлические вяжущие вещества. Гидравлические вяжущие вещества – это те вещества, продукты твердения которых сохраняют свои свойства как в воздушной среде, так и в водной. Именно поэтому их круг применения более широк, нежели воздушных вяжущих. Гидравлические вяжущие представляют собой высокоизмельченные порошки, которые состоят из силикатов, алюминатов и ферритов кальция. К гидравлическим вяжущим веществам относят гидравлическую известь, романцемент, портландцемент, а также некоторые специальные цементы (разновидности портландцементов с различными примесями).

Гидравлическая известь. Гидравлической известью называют продукт обжига кальциевомагниевого карбонатных пород при температуре около 1000 °С, содержание глинистых примесей в которых составляет порядка 8-20% от массы вещества. Показателем качества гидравлической извести является так называемый гидравлический модуль, который является количественным отношением оксида кальция СаО ко всем остальным оксидам, содержащимся в данной извести. Обычно значения модуля лежат в пределах от 1,7 до 4,5 условных единиц. На самом деле гидравлическая известь занимает промежуточное положение между воздушными и гидравлическими вяжущими веществами, так как она недостаточно устойчива, чтобы долгое время находилась в водной среде и сохранять свои первоначальные характеристики прочности [3].

Романцемент. Романцемент – это продукт высокого измельчения, который получают обжигом (важно: не спеканием) чистых и доломитизированных мергелей, которые содержат в своем составе как минимум 25% процентов глинистых примесей. Для изменения свойств романцемента в него иногда добавляют до 5% гипса различных видов или до 15% активных минеральных добавок. При производстве романцемента используют мергель. Мергель является природной смесью карбоната кальция и глины. Производство романцемента заключается в добыче мергеля, его грубого помола на куски требуемого размера, обжиге и дальнейшем измельчении обожженного материала [4].

Портландцемент. Портландцемент – это гидравлическое вяжущее вещество, которое получают при тонком измельчении портландцементного клинкера и гипса

(иногда с применением различных химических добавок). Портландцемент является одним из самых главных вяжущих веществ в строительстве.

Клинкер – вещество, получаемое при спекании тонкодисперсной однородной сырьевой смеси, которая состоит из известняка и глины или некоторых других материалов (мергель, доменный шлак и т.д.). При спекании в клинкере достигается преимущественное содержание высокоосновных силикатов кальция (70-80%). Сам по себе клинкерный порошок без примеси в нем гипса при взаимодействии с водой достаточно быстро схватывается и превращается в цементный камень, характеризующийся низкими техническими свойствами. Поэтому добавку в виде гипса в портландцементе используют как регулятор скорости затвердевания и повышения свойств будущего бетона.

Качественной характеристикой цементного клинкера является содержание отдельных оксидов, численное значение гидравлического модуля, микроструктура клинкера (размеры и формы кристаллов и минералов), содержание основных клинкерных минералов [2].

Структурирование цементного камня на начальных стадиях твердения – это сложный многостадийный процесс. В соответствии с калориметрическими исследованиями выделяются следующие стадии: 1) гидролиз 15мин; 2) индукционный период 4ч; 3) период интенсивных химических реакций 4-8 ч; 4) период замедления 8-24 ч; 5) период твердения. К основным составляющим портландцемента относятся силикаты кальция C_3S и C_2S , алюминат C_3A и феррит C_4AF . Присутствуют также оксиды и соли – Na-, K-сульфаты.

При контакте с водой сульфаты щелочных металлов растворяются, высвобождая K, Na -силикаты в жидкую фазу. При медленной гидратации выделяются также силикаты Ca, Si, Al, Fe и гидроксиды. Причем выделение в раствор происходит после растворения соответствующей клинкерной структуры. Щелочи, высвобождаемые при растворении сульфатов щелочных металлов, распределяются между раствором и твердой фазой С-Н-S. Элементы С-Н-S являются основным твердым продуктом взаимодействия твердой и жидкой фаз. Концентрация щелочей незначительна по сравнению с Ca, Si. Соединения Al, Fe реагируют с гидроксидами. Растворение клинкерных фаз обусловлено содержанием Ca, Si, Al, Fe и гидроксидов и определяет скорость осаждения основных гидратированных фаз, в частности – С-Н-S и С-А-S.

В первые 1,6–2 ч в растворе доминируют ионы Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , а также гидроксид-ион OH^- . Высокая концентрация K^+ , Mg^{2+} , Na^+ обусловлена быстрым растворением сульфатно-щелочных фаз. С продолжением гидратирования содержание K^+ , Na^+ , OH^- , а также ионная сила существенно возрастают. Основная масса натрия и калия в конечном итоге попадает в раствор, за исключением тех элементов, которые адсорбируются на зернах С-С-Н. Содержание Ca^{2+} в растворе остается примерно постоянным 6–7 ч, а затем резко снижается. Концентрация гидроксид-иона OH^- монотонно возрастает. Сульфаты щелочных металлов полностью растворяются в жидком растворе, ангидрид SO_3^{2-} растворяется частично до достижения равновесия в растворе. Доля свободной влаги существенно снижается во временном масштабе. Как следствие, в результате реакций растворения частиц клинкерных минералов формируются новообразования или гидраты $(\text{CaO})_x \cdot (\text{SiO})_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Продуктом взаимодействия является новая фаза С-С-Н – гидросиликаты кальция, которая и является основным связующим звеном в затвердевающем цементе [5].

Прочность бетонов. Как известно, бетоны и железобетоны под воздействием различных внешних факторов теряют свою первоначальную прочность. В них образуются трещины, ремонт которых обходится достаточно дорого. Однако современные исследования в данном направлении привели к важному открытию: прочностные качества бетонов можно сохранять путем введения в раствор бактерий, в результате жизнедеятельности которых образуется кальцит. Кальцит же в свою очередь затвердевает при попадании на него влаги. Таким образом, в бетоне с введенными микроорганизмами происходит так называемый «саморемонт».

Последние исследования [6] выявили наиболее пригодные виды бактерий для процесса «саморемонта». Так, вид *B. Subtilis* обеспечил наибольший прирост прочности на сжатие (20%), затем следуют бактерии вида *S. pasteurii* (17,2%). Бактерии *S. ureae* (14,7%) обеспечили наименьший прирост прочности по сравнению с другими двумя wybranными бактериальными видами. Таким образом, бактерии *B. Subtilis* оказались наиболее предпочтительным видом для использования в качестве восстановителя бетона.

Заключение

Современную строительную индустрию невозможно представить без вяжущих веществ. Ни одна область строительства не обходится без них. Вяжущие вещества и их модификация являются главным фактором развития всей сферы строительства. Открытая еще в древности способность этих веществ превращаться в камень остается и по сей день главным инструментом при возведении любого сооружения.

Список литературы

1. Грушина В.В. Химия. Поверхностные явления, коллоидные системы, минеральные вяжущие вещества. М.: МАДИ, 2017. 79 с.
2. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
3. Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1980. 471 с.
4. Плотников В.В. Химия вяжущих материалов и бетонов. М.: АСВ, 2015. 400 с.
5. Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Гаусс К.С. Моделирование гидратации портландцемента без минеральных добавок // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2018. № 1 (709). С. 25–35.
6. Ерофеев В.Т., Аль Дулайми Салман Далвуд Салман. Исследование изменений прочностных характеристик цементных композитов в зависимости от концентрации в них бактерий и возраста образцов // Приволжский научный журнал. 2018. № 3. С. 70–76.