

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ «ХИМКИНСКИЙ ЛИЦЕЙ»

V МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНКУРС
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ШКОЛЬНИКОВ
2022/2023

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА

«ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ ИЗВЕСТИ В
КЛИНКЕРЕ РОССИЙСКИХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ»

Выполнили ученики

6 «а» класса:

Чалых Александр Борисович

Порошина Софья Дмитриевна

Руководитель: Учитель ОБЖ

Чалых Борис Викторович;

Магистрант РХТУ им. Д.И.

Менделеева Сотникова Елена

г. Химки

2023 г.

Оглавление

1.	Введение	3
2.	Основная часть	
2.1.	Что такое клинкер	5
2.2.	Химический и минеральный состав клинкера	6
2.3.	Влияние свободной извести на качество изделий из клинкера	8
2.4.	Методы определения свободной извести в клинкере	9
2.5.	Определение свободной извести в цементах российских производителей	10
2.6.	Заключение и выводы	12
2.7.	Список литературы	13

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых популярных строительных материалов, является портландцемент. Без него невозможно практически любое строительство или ремонт. Свойства портландцемента зависят от его состава. Главным компонентом цемента является клинкер, и состав цемента определяется, прежде всего, химико-минералогическим составом клинкера.

Проблема: качество изделий, в состав которых входит клинкер, не всегда отвечает ожиданиям потребителя, так бетонное основание для откатных ворот на нашем участке вспучилось и растрескалось, в результате левая рама ворот опасно накренилась. Мы заинтересовались, с чем может быть связана деформация бетонного основания и выяснили, что одним из факторов, которые негативно сказываются на качестве изделий из клинкера, является наличие в нем свободного оксида кальция.

Гипотеза: содержание свободной извести в цементах российских производителей не соответствует ГОСТУ и это отрицательно сказывается на качестве изделий, в состав которых он входит.

Объект исследования: состав портландцементов российских производителей

Предмет: содержание свободной извести в цементном клинкере

Цель: определить содержание свободной извести в клинкере российских производителей и сделать вывод о его качестве, используя только этот параметр. Для исследования были отобраны цементы двух известных марок российских производителей.

Задачи:

- Ознакомиться с историей появления клинкера;

- Изучить химический и минеральный состав цементного клинкера;
- Подобрать портландцемент не менее двух российских производителей для исследования;
- Провести поиск и отбор методов определения свободной извести в образцах портландцементов;
- Определить содержание свободной извести по одной из отобранных методик;
- Сделать вывод о качестве портландцементов в зависимости от содержания в них свободной извести.

Наша работа **актуальна**, потому что, портландцемент в состав, которого входит клинкер, является одним из самых популярных строительных материалов. Без него невозможно практически любое строительство или ремонт. При этом его качество, в том числе зависит от содержания свободной извести.

2.1. ЧТО ТАКОЕ КЛИНКЕР

Считается, что первый клинкер был создан в Голландии более 200 лет назад. Ввиду отсутствия достаточного количества природных камней пришлось искусственно создать такой же по прочности материал, чтобы удовлетворить все свои строительные потребности. Слово “Клинкер” в переводе с немецкого означает - звучать. Если взять две клинкерные плитки и стукнуть друг об друга, то действительно раздастся характерный звон. По одному из источников клинкер в России был получен в 1883 году в годы правления Александра III на заводе по производству клинкерного кирпича. Построен он был в городе Замостье Люблинской губернии [5]. Другой источник утверждает, что первый завод, в котором обжигали клинкер в начале 19 века, располагался в селе Топчиевка, недалеко от Чернигова [6]. Сейчас клинкер внесен в Российский ГОСТ, где он характеризуется как материал для декоративной отделки, имеющий высокую прочность и низкое водопоглощение, способный функционировать в суровых климатических условиях без потери эксплуатационных характеристик [1]

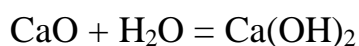
2.2. ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА

Качество клинкера напрямую зависит от его химического и минералогического составов. Химический состав характеризуется содержанием в клинкере различных оксидов, а минералогический — количественным соотношением образующихся в процессе обжига минералов. Химический состав клинкера на 95-97 % представлен оксидами CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Кроме этого в состав могут входить другие оксиды MgO , SO_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 . Основные оксиды: SiO_2 ; Al_2O_3 ; CaO и Fe_2O_3 при обжиге взаимодействуют между собой, образуя клинкерные минералы, соотношение которых определяет свойства портландцемента. При осмотре шлифов цементного клинкера под микроскопом видно, что он состоит из кристаллов различной формы. Между ними размещено промежуточное вещество, которое представляет стекловидную фазу. Минеральный состав клинкера представлен: алитом $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S); белитом $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S); трехкальциевым алюминатом $3\text{CaO}\oplus\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) и алюмоферритом кальция переменного состава от $8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ до $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Алитовая фаза состоит из трехкальциевого силиката. При кристаллизации алит захватывает из расплава в свою структуру MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и образует твердый раствор. В непрозрачных шлифах он представлен правильными призматическими кристаллами голубоватой окраски. Форма кристаллов алита, их размеры, распределение по величине влияют на прочность портландцемента [2]. Алит очень быстро реагирует с водой и имеет самое большое значение для обеспечения прочности. Особенно важен алит для обеспечения набора прочности цемента в течение 28 суток [7]. Белитовая фаза при сравнительно быстром охлаждении, демонстрирует округлые зерна со слабо выраженной штриховкой. При медленном охлаждении кристаллы белита имеют неправильную форму, зернистую структуру и зазубренные края, это связано с выделением из них при охлаждении веществ, ранее находившихся в твердом растворе [2]. Белит медленно реагирует с водой и влияет на прочность в значительно поздние сроки, в отличие от алита, но через год показатель прочности белита и алита примерно одинаков. Трехкальциевый

алюминат в виде кристаллов входит в состав промежуточной фазы. В промышленных клинкерах растворяет MgO , SiO_2 , Na_2O . Эта фаза очень быстро реагирует с водой. Если в состав трехкальциевого алюмината не добавить контролирующий скорость схватывания реагент, то очень быстро высыхает. Алюмоферриты кальция вместе с алюминатами и клинкерным стеклом образуют прослойки между зёрнами минералов и являются твердыми растворами. Состав этой фазы зависит от соотношения Al_2O_3/Fe_2O_3 . Показатель прочности достаточно высокий на первых этапах, в более поздние сроки средний между показателями алита и белита [7].

2.3. ВЛИЯНИЕ СВОБОДНОЙ ИЗВЕСТИ НА КАЧЕСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЛИНКЕРА

Для получения цемента высокого качества необходимо, чтобы оксид кальция находился в нём не в свободном виде, а в химическом соединении с кислотными оксидами. При обжиге цементного клинкера часть оксида кальция остается в виде свободной извести, это происходит при повышенном содержании Na_2O , K_2O , грубом помоле и плохом смешивании сырья, а также при недостаточно высокой температуре и малой продолжительности обжига. В этом случае в клинкере образуется крупнокристаллическая свободная известь, которая гасится в течение длительного времени. При взаимодействии с водой



известь увеличивается в объеме почти в два раза. Если содержание такой извести в цементе более 1-2%, то возникают внутренние напряжения, которые могут разрушить бетонные сооружения из-за неравномерности изменения объема цемента [3].

2.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОЙ ИЗВЕСТИ В КЛИНКЕРЕ

Определение содержания свободной извести имеет большое значение для контроля качества обжига клинкера. Методы определения свободной окиси кальция подразделяются на качественные и количественные.

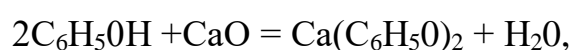
Качественный микрохимический фенол-нитробензольный метод определения свободной окиси кальция информативен и дает хорошие результаты даже при малых количествах свободной извести. Метод основан на реакции между окисью кальция и фенолом с образованием фенолята кальция, кристаллы которого в виде игл с высоким двупреломлением можно наблюдать под микроскопом.

Количественный этилово-глицератный метод определения свободной окиси кальция можно использовать для определения суммарного содержания свободной извести в виде CaO и Ca(OH)_2 . Этот метод основан на обработке цемента горячей смесью безводного глицерина и абсолютного спирта, в результате чего образуется глицерат кальция, который титруют спиртовым раствором бензойной кислоты или уксуснокислого аммония, при этом глицерат кальция переходит в раствор [4].

Кроме этого мы нашли метод определения свободной извести в белитовом шламе по авторскому свидетельству № 242480 от 9 октября 1967 года, выданному В.В. Окуневу, комитетом по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР. Этот метод, при помощи реактива Уайта, позволяет определить известь в сравнении с химическим способом с точностью в абсолютных значениях $\pm 0,1\%$. Таким образом, эта методика совмещает в себе качественно-количественные методы определения свободной извести в цементных клинкерах.

2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ИЗВЕСТИ В ЦЕМЕНТАХ РОССИЙСКИХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Работа посвящена определению содержания свободной извести в двух образцах цемента российских производителей. Последовательно с каждым из образцов проводились исследования содержания свободной извести. Для качественного определения присутствия свободной окиси кальция в клинкерах приготовили реактив Уайта, который представляет собой смесь фенола и нитробензола. Было приготовлено около 30 мл. раствора из расчета: одна капля дистиллированной воды 1 г. кристаллического фенола и 3 см³ нитробензола в качестве растворителя. После приготовления реактива смесь отстаивалась до полного растворения фенола и получения прозрачного раствора. Взвесили 50 г. портландцементного клинкера двух российских производителей. Тщательно перемешали пробу, затем квартованием отобрали 0,5 г, затем тонко измельчили в ступке до размера крупных частиц не более 0,040-0,045 мм. На кончике микрошпателя брали одинаковое количество порошка клинкера для сравнимости получаемых результатов в трех пробах, каждого из клинкеров[8]. Далее воспользовались запатентованной методикой В.В. Окунева, которая позволяет определять свободную известь в шламах с содержанием от 0,01 до 6,07%. Добавили в пробу 2 мл. этилового спирта (96-98%) для растворения содержащейся в извести воды и произвели покровным стеклом 20-30 круговых движений, примерно в течение 20-30 с, с целью равномерного распределения извести в пробе. Нагрели предметное стекло до температуры 60-80°C в пламени спиртовки в течение 20-30 с, для удаления воды и спирта из пробы. Удаление воды уменьшает реакционную активность извести, это приводит к формированию в препаратах крупных кристаллов фенолятов кальция (16- 20 мк и более). Далее охладили предметное стекло, до температуры 40-45°C и ввели реактив Уайта. Для равномерного распределения извести в пробе покровным стеклом произвели 2-3 круговых движения. Посчитали зерна фенолятов кальция, используя электронный микроскоп. Известь определили путем умножения фенолятов кальция, содержащихся в препаратах на коэффициент 0,24, выведенный из реакции:



Готовый препарат с краев покровного стекла закрыли парафином, чтобы предупредить испарение фенола, и производить определение извести в любое время.

Образец цемента	Содержание зерен фенолята кальция				Процент содержания свободной извести
	Проба 1	Проба 1	Проба 1	Среднее значение	
Образец 1	17	14	17	16	$16 \cdot 0,24 = 3,84\%$
Образец 2	4	6	7	5,67	$5,67 \cdot 0,24 = 1,36\%$

В образце №1 содержание свободной извести составило 3,84% и превысило нормы ГОСТ.

В образце №2 содержание свободной извести составило 1,36% и не превысило нормы ГОСТ.

2.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В ходе проделанной работы мы изучили химический и минералогический состав клинкера, выяснили влияние свободной извести на качество изделий из клинкера, познакомились с методами определения свободной извести в цементном клинкере, определили содержание оксида кальция в цементах двух марок российских производителей, сделали вывод о соответствии качества образцов цемента требованиям ГОСТ.

Гипотеза исследования подтвердилась частично, образец портландцемента №1 содержит 3,8% свободной извести, что превышает нормы ГОСТ, этот фактор может негативно сказываться на качестве изделий из этой марки цемента.

В ходе работы познакомились с генеральным директором Акционерного общества Подольск-цемент, предприятие в настоящее время по программе импорт замещения переходит с производства рядовых цементов на изготовление новых видов продукции. Они используются при аварийных и восстановительных работах на гидро и подземных сооружениях, в промышленном и гражданском строительстве, а также при закладке сверхглубоких фундаментов и сверхвысоких конструкций. На предприятии создан научно-аналитический центр, коллектив, которого был сформирован из ведущих специалистов научных организаций. Нам было предложено продолжить работу над новыми цементными материалами в этой лаборатории.

2.7. ЛИТЕРАТУРА

1. 15 развернутых ответов о клинкере [Электрон. Ресурс] - Режим доступа: <https://klinkerprom.ru/presscenter/obrazovanie/15-razvernutykh-otvetov-o-klinkere/>
2. Химический и минеральный состав клинкера [Электрон. Ресурс]// Белорусский национальный технический университет - 2016. - С. 18. - Режим доступа: <https://studfile.net/preview/6230975/page:18/>
3. Определение содержания свободной извести в клинкере [Электрон. Ресурс]//МегаОбучалка - Режим доступа: <https://megaobuchalka.ru/onas.php>
4. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов/ Ю.М Бутт, В.В.Тимашев. - Высшая школа.: Москва, 1973. - 504 с. С илл.
5. Сенницкий, Флориан Антонович - Казенный газообжигательный клинкерный завод [Электрон. Ресурс] //Российская государственная библиотека - Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01003619184>
6. Историческая сводка о клинкере [Электрон. Ресурс] //Klinker Prom - Режим доступа: <https://klinkerprom.ru/presscenter/obshchee-razvitie/istoriya-klinkera/>
7. Что такое цементный клинкер и где применяется [Электрон. Ресурс]//БетонИНФО - Режим доступа: <https://1beton.info/proizvodstvo/napolniteli/chto-takoe-tsementnyj-klinker-i-gde-primenyaetsya>
8. Практическое применение методов петрографии для изучения состава и свойств технических продуктов [Электрон. Ресурс] - Режим доступа: https://bstudy.net/895774/tehnika/prakticheskoe_primenenie_metodov_petrografii_i_zucheniya_sostava_svoystv_tehnicheskih_produkto
9. Окунев В.В. Способ приготовления препарата для петрографического контроля извести в обожженном белитовом шламе [Электрон. Ресурс]//FindPatent.ru – 1978 - Режим доступа: <https://findpatent.ru/patent/68/689422.html>