

#### 4. Декоративные бетоны на основе декоративных цементов нового поколения

##### 4.1. Организация производства механоактивированных цветных эталонированных цементов

Визитная карточка технологии производства портландцементов цветных  
*ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ ЦВЕТНЫЕ* ГОСТ 15825, ТУ 5735-3-17934770-97

##### *Характеристика продукта*

*Цвет.* Портландцементы цветные (ПЦЦ), имеют широкую цветовую гамму. По цвету портландцементы цветные подразделяются на: коричневый, красный, розовый, желтый, зелёный, бирюзовый, голубой, синий, фиолетовый, черный, белый. Название рецептуры портландцемента характеризует его цветовой оттенок, например:

Цвет	Оттенок	Название рецептуры
Коричневый:	коричневый	"Желудь"
Красный:	красно-коричневый	"Гладиолус"
	красный	"Тюльпан"
	алый	"Сальвия"
	розово-красный	"Георгина"
	темно-розовый	"Роза"
	розовый	"Чайная роза"
Оранжевый	апельсиновый	"Рузлия"
Желтый:	охристо-желтый	"Подсолнух"
	темно-лимонный	"Желтая роза"
	лимонный	"Золотые шары"
Зеленый:	темно-зеленый	"Зеленый сад"
	ярко-зеленый	"Весенняя листва"
	морская волна	"Малахит"
	бирюзовый	"Фирюза"
Голубой:	голубой	"Незабудка"
Синий:	синий	"Василек"
	темно-синий	"Василек садовый"
Фиолетовый:	фиолетовый	"Сирень махровая"
Черный:	черный	"Черная ночь"
Белый:	белый	"Хризантема"

Портландцементы цветные - однородны по цвету и сохраняют его при тепловлажностной обработке и ультрафиолетовом облучении.

*Прочность.* Портландцементы цветные имеют один класс прочности 32,5 и являются быстротвердеющими.

Предел прочности образцов из портландцемента цветного, изготовленных и испытанных по ГОСТ 310.4 через 3/28 суток с момента изготовления, должен быть не менее: при изгибе 40/55; при сжатии 260 / 400 кгс/см.кв.

*Вещественный состав.* Портландцемент цветной должен содержать не менее 90% белого портландцементного клинкера и не более 10% щелочестойкого неорганического пигмента.

*Химический состав.* Содержание оксида магния в клинкере должно быть не более 5%, свободной окиси кальция не более 1,5%, ангидрида серной кислоты не более 3,5% по массе.

*Сроки схватывания.* Начало схватывания должно наступать не ранее 45 минут, конец – не позднее 12 часов от начала затворения.

*Тонкость помола.* Тонкость помола должна быть такой, чтобы при просеивании пробы сквозь сито с сеткой N 008 проходило не менее 96% массы просеиваемой пробы.

*Равномерность изменения объема.* Портландцемент цветной должен показывать равномерность изменения объёма при испытании образцов кипячением в воде.

*Упаковка.* Портландцементы цветные упаковывают в соответствии с требованиями ГОСТ 22237 в бумажные мешки с клапаном марки БМ или ПМ, а при поставках водным транспортом - БМП или отгружают в контейнерах типа "Биг-бэг".

Мелкая фасовка производится в полиэтиленовые мешки по 3 и 5 кг.

*Гарантии изготовителя.* Изготовитель гарантирует соответствие портландцемента цветного требованиям технических условий на момент получения его потребителем, но не более чем через месяц после изготовления, при условии соблюдения требований его транспортирования и хранения.

*Технологическая схема.* Портландцементы цветные изготавливают постадийным совместным помолом белого портландцементного клинкера, неорганических щелочестойких пигментов и гипса и (или) его производных.

*Применение.* Портландцементы цветные, прошли промышленную апробацию, их применение позволяет повысить качество отделки зданий, расширить её цветовую гамму; повысить оборачиваемость форм при изготовлении изделий из цветного бетона как при нормальном твердении, так и при тепловлажностной обработке. Применение ПЩЦ расширяет художественные возможности при изготовлении заливных полов с рисунком, цветных панно, искусственных материалов, имитирующих природные камни.

При изготовлении инкрустированных панно или заливных полов необходимо защитить поверхность от взаимодействия с углекислым газом воздуха во избежание образования высолов, например лаковым покрытием.

Портландцементы цветные применяют для изготовления цветных бетонных, растворных и отделочных смесей, а также цементных красок. Их применяют для покраски кирпичных, шлакоблочных, бетонных и других оштукатуренных стен жилых и общественных зданий, вспомогательных построек.

*Основные особенности.* Портландцементы цветные, обладают свойствами превышающими требования государственного стандарта ГОСТ 15825:

- по тонкости помола (проход через сито N 008 от 96 до 98,5%);
- по кинетике набора прочности в ранние сроки: при сжатии 57-78% от марочной прочности в трехсуточном возрасте, а при изгибе - 70-84%;
- по цвету: широкая цветовая гамма цемента чистых оттенков.

*Научное обоснование разработки.* Окрашивание цветных портландцементов светостойкими и щелочестойкими пигментами осуществляется методом механоактивации.

Высокая дисперсность получаемых цветных портландцементов позволяет создать тонкие пленки воды на поверхности частиц твердой фазы. При этом напряжение в силовом поле, создаваемом активными центрами на поверхности частиц, меньше, кинетика нарастания прочности в ранние сроки более высокая.

Портландцементы цветные, отличает чистота цветов и широкая цветовая гамма, окрашенные гидросиликаты проявляют высокую стойкость к одновременному атмосферному воздействию тепла, влаги и солнечного света.

*Характеристика технологии.* Технология порошковая, безотходная, экологически чистая.

Помол цемента осуществляется путем вытеснения из помольного барабана в непрерывном режиме. Количество выбросов в атмосферу обусловлено классом обеспыливающего оборудования: циклонов и рукавных фильтров типа ФРКИ.

Класс опасности по ГОСТ 12.1.007 - третий, ПДК - 0,7 мг/м<sup>3</sup>.

*Перспективы использования.* Внедрение портландцементов цветных в практику строительства позволит расширить ассортимент отделочных работ и повысить эстетическое восприятие интерьеров и внешнего облика жилых и общественных зданий.

*Стоимость товара.* Стоимость портландцементов цветных, равна стоимости промышленных цветных аналогов и превышает их стоимость в 2 - 3 раза для новой цветовой гаммы, не выпускаемой промышленностью в настоящее время.

*Состояние разработки.* Разработка защищена патентом РФ № 2094404 от 27 января 1997г., прошла промышленное внедрение на производственных мощностях ОАО "Щуровский цемент" (г. Коломна Московской области), готова к масштабному серийному внедрению.

Рассмотрим состояние производства и потребления сырьевых компонентов для производства высококачественных цветных портландцементов.

#### 4.1.1. Портландцемент белый (ПЦБ)

##### 4.1.1.1. Общая ситуация в области производства белого цемента, основные определения и характеристики

В России портландцемент белый (ПЦБ) изготавливается *по мокрому способу* на единственном заводе - ОАО «Щуровский цемент», город Коломна Московской области. Есть не подтверждённая информация, что в различных областях подготавливается производство белого портландцемента, но пока достоверной информации нет.

Качество выпускаемого цемента в РФ (примерно 100 тысяч тонн в год) нормировано требованиями ГОСТа 965-89, действующего по сей день.

Портландцемент белый является специальной разновидностью общестроительного портландцемента. Белые портландцементы общестроительного назначения изготавливают на основе белого портландцементного клинкера. Важно, что стандарт не распространяется на белый портландцемент для производства асбестоцементных изделий.

ПЦБ обладает всеми универсальными свойствами общестроительного портландцемента, но отличается по цвету, то есть имеет белый цвет. Марки белого цемента «400» и «500».

ПЦБ является красивым и эффектным строительным материалом.

Ситуацию, сложившуюся на рынке ПЦБ, можно описать следующим образом:

Интервенция иностранных компаний, поставляющих ПЦБ на российский рынок, стимулировала быстрое развитие рынка, модернизацию российского производства ПЦБ, улучшение качества производимого ПЦБ на ОАО «Щуровский цемент».

Практически, российский ПЦБ почти сравнялся по качеству с импортными белыми цементами, и ОАО «Щуровский цемент» в данное время старается вытеснить импортёров с наиболее развитого московского рынка строительной индустрии. В Москве закрылись два представительства иностранных компаний: «Атак» от турецкого

производителя ПЦБ – «Cimsa», и «МАКСМИР» от датского производителя ПЦБ - «Aalborg portlandcement».

Большими количествами датского цемента торгует «Корпорация Гарантия-Строй», используя ПЦБ и для собственного производства (бетонные блоки „Rosser“).

Турецкий, Болгарский и Датский ПЦБ продают по регионам вагонами с растаможкой соответственно в Новороссийске, Енисейске и Санкт-Петербурге, т.е. началось интенсивное развитие региональных рынков.

В Европейской части РФ небольшие поставки ПЦБ осуществляют также Польша, Германия, Финляндия, Бельгия, в основном через ЗАО «Росцем» со склада в СПб.

В Азиатской части РФ большие неконтролируемые поставки ПЦБ осуществляет КНР и КНДР, немного поставляет в последнее время Казахстан.

Потребность ПЦБ на рынке РФ в 2008 г. составила около 190'000 тонн, из них ОАО «Щуровский цемент» производит около 80'000 тонн при работе одной печи производительностью 13т/час. При этом коэффициент использования оборудования равен 0,7. Из Турции и Дании привозят ПЦБ соответственно 20000 и 18000 тонн. этой поставкой ПЦБ из Болгарии составила незначительную долю рынка, примерно до 2000 тонн.

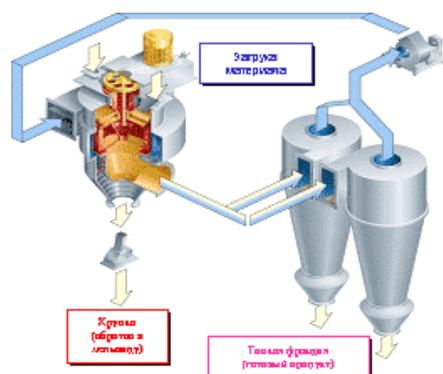
Для сравнения в США в 2005г. израсходовано примерно 1,5 млн. тонн ПЦБ.

Самым крупным производителем ПЦБ в мировом масштабе является итальянский CEMENTIR (примерно 1,7 млн. тонн/год), который в 2004 г. приобрёл датский „Aalborg“.

#### 4.1.1.2. Модернизация линий ПЦБ на ОАО «Щуровский цемент»

В 2005 г. на ОАО «Щуровский цемент» была проведена модернизация помольного цеха на сумму около трёх миллионов долларов.

С целью получения клинкера заданного минералогического состава с высоким



коэффициентом отражения света, на ОАО «Щуровский цемент» была также произведена оптимизация состава сырьевой смеси.

В сырьевых мельницах была установлена внутренняя оснастка из специальной высоколегированной стали, что позволило исключить присадку окрашивающих примесей в процессе приготовления шлама.

Рис. 4.1.1.2.1 Система замкнутого цикла помола ПЦБ с сепаратором QDK-16,5 N

На стадии помола цемента была введена в эксплуатацию система замкнутого цикла с использованием высокоэффективного динамического сепаратора четвертого поколения QDK-16,5 N (рис. 4.1.1.2.1).

В цементной мельнице также была установлена новая внутренняя оснастка, состоящая из бронеплит и перегородок, изготовленных из высоколегированной стали.

Перевод цементной мельницы на работу в замкнутом цикле способствовал увеличению марочной прочности и белизны цемента. Использование сепаратора позволило обеспечить стабильность свойств готового продукта за счет контроля его гранулометрического состава. Конечным результатом комплекса проведенных работ стал новый российский белый портландцемент марки ПЦБ-1-500-Д0.

Табл. 4.1.1.2.1 Технические характеристики белого портландцемента ПЦБ-1-500-Д0

Характеристики	Значение
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	490-530
Остаток на сите 008, %	0
Остаток на сите 0045, %	2-3
Нормальная плотность, %	26-28
Водо-цементное отношение	0,37-0,38
Сроки схватывания, мин	
Начало	90-120
Конец	130-190
Белизна, %	81-83
Признаки ложного схватывания	Нет
Прочность при сжатии, МПа	
3 сут.	36-39
28 сут.	52-55
Прочность при пропаривании, МПа	37-40
Минералогический состав клинкера, %	
C <sub>3</sub> S	66-70
C <sub>2</sub> S	14-18
C <sub>3</sub> A	12-14
C <sub>4</sub> AF	1-2
CaOсв	0,8-1,7

#### 4.1.1.3. Сравнительный анализ сертификационных испытаний

Сравнительный анализ сертификационных испытаний показателей качества белых портландцементов был произведен на пробах цементов следующих цементных заводов по странам:

*Россия:* ПЦБ Щурово. г. Коломна.

*Дания:* ПЦБ Аалборг.

*Турция:* ПЦБ Чимса. г. Мерсин.

Словакия: ПЦБ Холсим г. Рогожник.

Болгария: ПЦБ г. Девня.

Сертификационные испытания включали в себя базовую номенклатуру показателей качества белых портландцементов: белизна, прочность при сжатии, прочность при изгибе, вещественный состав, равномерность изменения объема, содержание оксидов магния и серы в клинкере. Также были исследованы дополнительные показатели качества: сроки схватывания, тонкость помола, морозостойкость, коррозионная стойкость, содержание в клинкере свободного оксида кальция и щелочных оксидов, потеря массы при прокаливании, содержание трехкальциевого алюмината, активность при пропаривании.

- Химический состав

Страна-производитель	Россия	Дания	Словакия	Турция	Болгария
SiO <sub>2</sub>	21,930	25,000	22,700	21,900	22,870
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,740	1,900	4,150	4,300	4,130
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,780	0,320	0,220	0,200	0,230
CaO	65,140	69,400	67,000	65,400	68,000
CaO <sub>св</sub>	1,120	2,250	0,000	2,000	2,080
Na <sub>2</sub> O	0,200	0,230	0,400	0,800	0,510
ППП	3,205	0,550	2,500	2,700	1,130

Табл. 4.1.1.3.1. Химический состав белых портландцементов, %

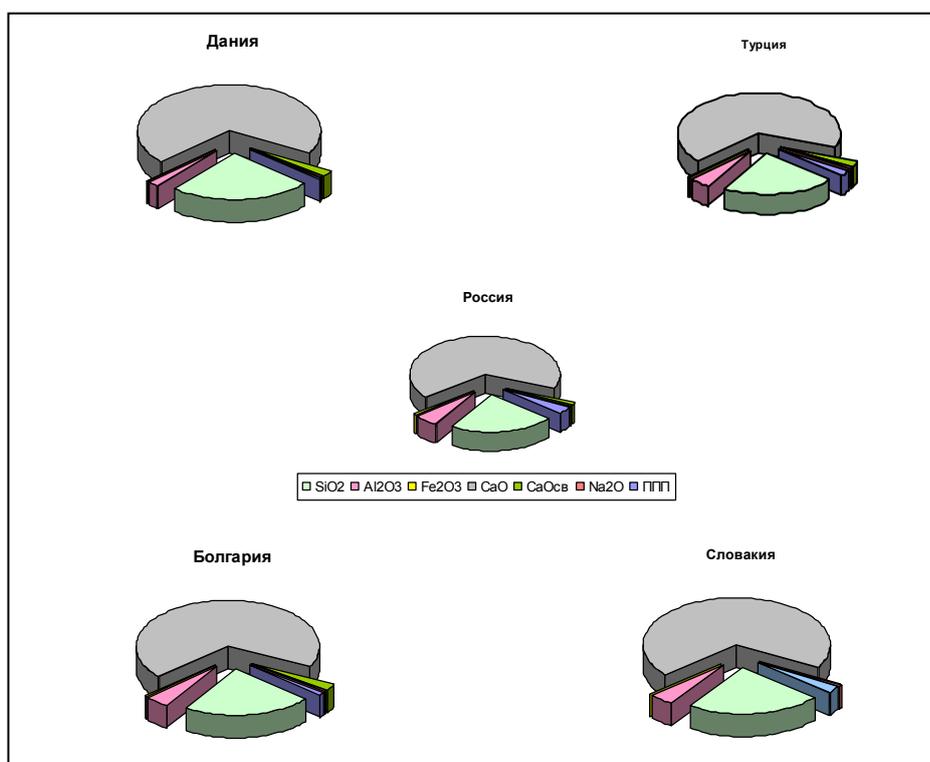


Рис. 4.1.1.3.1. Химический состав белых портландцементов, %

Минимальное количество оксидов железа содержится в словацком, турецком и болгарском цементах (0,22%; 0,2%; 0,23%), максимальное – в российском (0,78%). Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  в белом портландцементе не должно превышать 0,5%. У российского портландцемента это значение превышает норму, он имеет зеленоватый оттенок. Это вызвано присадкой в расплав ПЦБ шестивалентного хрома из хромагнетитовой футеровки в зоне обжига печи, вследствие чего он имеет зеленоватый оттенок и после модернизации технологической линии.

В 2006 году американская компания В. Р. ГРЕЙС ЭНД КО.- КОНН (US) запатентовала [патент РФ на изобретение (19) RU (11) 2006115557 (13) А (51) С04В14/00 (2006.01)] химический способ восстановления хрома. (54) АМИНОСОДЕРЖАЩИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА В ЦЕМЕНТЕ. Способ включает смешивание с цементным клинкером, во время перемалывания клинкера в цемент, восстановителя, выбранного из группы аминосодержащих соединений. Таким образом, проблема достижения желаемой белизны российского ПЦБ может быть решена. (БИПМ № 33 (1ч.), 2007, с. 318).

- Минералогический состав

Исследование минералогического состава белого портландцемента различных производителей показало, что минимальное содержание трехкальциевого силиката имеет турецкий цемент (оно составляет 55,8%), максимальное – датский и словацкий (73%). Высокое содержание алита в этих цементах обеспечивает быстрый набор прочности в процессе твердения, и исследуемые цементы набирают достаточно высокую прочность уже к 7 суткам.

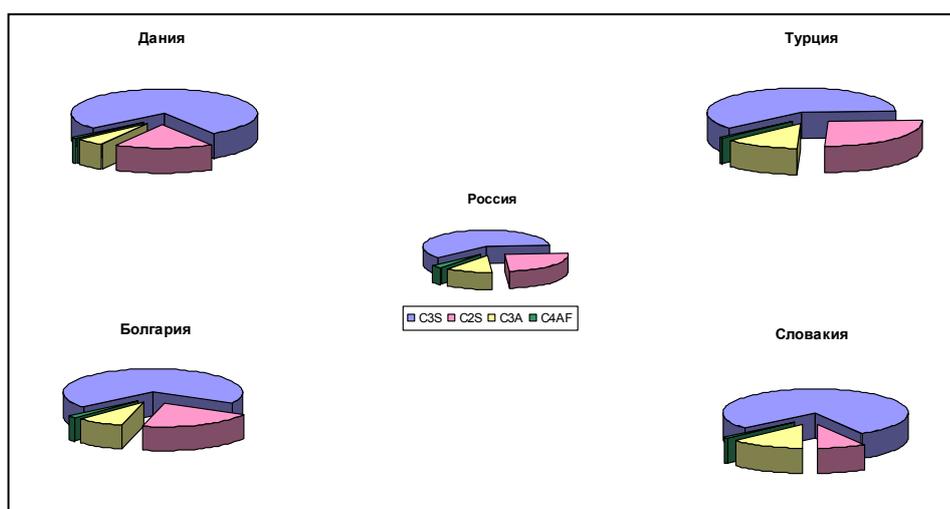


Рис. 4.1.1.3.2. Минералогический состав белых портландцементов, %

Страна-производитель	Россия	Дания	Словакия	Турция	Болгария
C <sub>3</sub> S	60,0	73,0	73,0	55,8	69,0
C <sub>2</sub> S	25,0	16,0	8,0	25,0	21,0
C <sub>3</sub> A	12,0	4,6	12,0	11,8	8,5
C <sub>4</sub> AF	3,0	1,0	1,0	0,6	1,5

Табл. 4.1.1.3.2. Минералогический состав белых портландцементов, %

Минимальное (лучшее) содержание алюминатов имеет датский портландцемент (количество C<sub>3</sub>A = 4,6%), максимальное – российский и словацкий (C<sub>3</sub>A = 12%). Болгарский белый портландцемент по данному показателю занимает промежуточное значение.

- Тонкость помола

В соответствии с требованиями действующего ГОСТ 965-89 тонкость помола белых портландцементов характеризуется 12%-ным остатком на сите 008, что соответствует удельной поверхности в пределах 300-350 м<sup>2</sup>/кг. Все виды представленных белых портландцементов соответствуют этим требованиям.

Значения удельной поверхности, определенной по ПМЦ-500, располагаются следующим образом: Дания – 385 м<sup>2</sup>/кг; Словакия – 475 м<sup>2</sup>/кг; Россия – 510 м<sup>2</sup>/кг; Турция – 545 м<sup>2</sup>/кг; Болгария – 560 м<sup>2</sup>/кг.

Наибольшей удельной поверхностью, составляющей 560 м<sup>2</sup>/кг обладает болгарский портландцемент, а наименьшей, 385 м<sup>2</sup>/кг, датский портландцемент.

При этом следует отметить, что для обеспечения наивысшей белизны декоративных цементов необходимо подбирать оптимальное соотношение между мелкими и крупными фракциями в цементе.

Российский ПЦБ имел следующие остатки на ситах: № 0063 – 1,0 %, № 0045 – 2,5 %, № 008 – 0 % (до модернизации линии).

Зарубежные белые портландцементы имеют оптимальный гранулометрический состав, что достигается с помощью преимуществ сухого способа производства ПЦБ и конечно применением замкнутого цикла помола с использованием сепараторов.

Страна-производитель	Россия	Дания	Словакия	Турция	Болгария
Удельная поверхность, кв.м/кг	510	385	475	545	560

Табл. 4.1.1.3.3 Удельная поверхность по ПМЦ, кв.м/кг

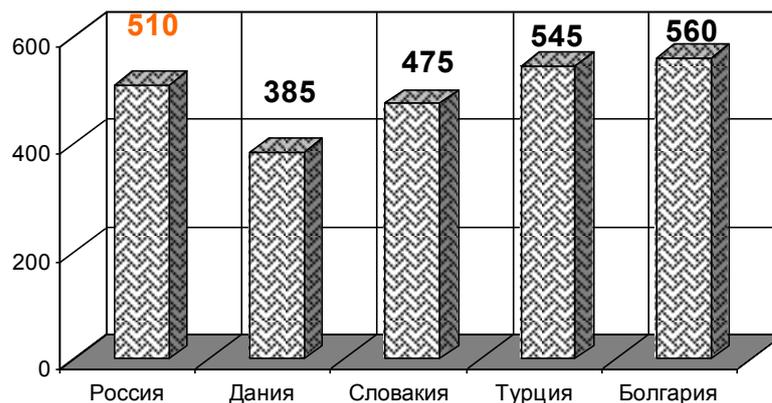


Рис. 4.1.1.3.3 Удельная поверхность по ПМЦ, кв.м/кг

- Нормальная густота цементного теста

Нормальная густота цементного теста характеризуется количеством воды затворения, выраженным в процентах на сто граммов цемента. Тесто нормальной густоты имеет хорошую подвижность и удобоукладываемость, позволяющую осуществлять его формование. В базовых нормах СНиП предусмотрено применение цементов «М 400» с нормальной густотой теста от 25 до 27%.

По результатам сертификационных испытаний значения показателей нормальной густоты белых портландцементов распределились следующим образом: Дания – 23,5%; Болгария – 26%; Россия – 27%; Турция – 30%; Словакия – 30,5%.

Нормальная густота у российского, датского и болгарского цементов приблизительно одинаковая и находится в пределах 24 – 27 %, а у словацкого и турецкого цементов она повышенная и составляет 30%. Это может быть связано с их большей удельной поверхностью по сравнению с другими цементами.

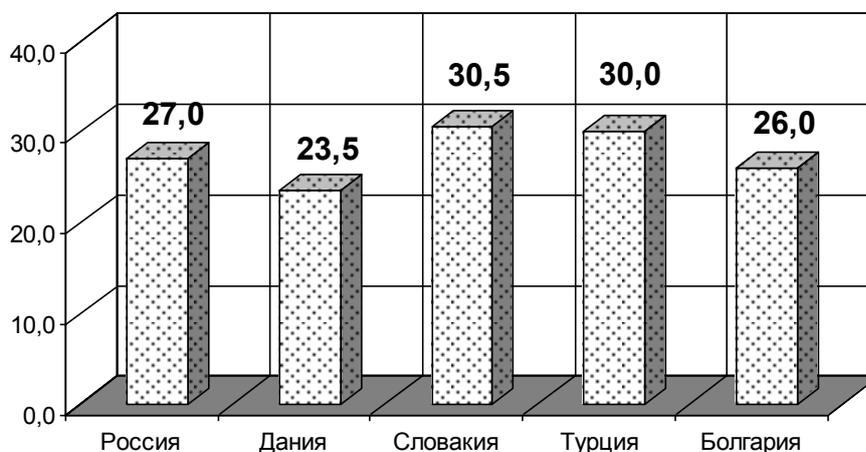


Рис. 4.1.1.3.4. Нормальная густота цементного теста, %

Страна-производитель	Россия	Дания	Словакия	Турция	Болгария
н.густота цем. теста, %	27,0	23,5	30,5	30,0	26,0

Табл. 4.1.1.3.4 Нормальная густота цементного теста, %

- Сроки схватывания

Результаты сравнительных испытаний всех ПЦБ по срокам схватывания позволяют отнести их к нормально схватывающимся белым портландцементом.

Сроки схватывания белых портландцементов находятся в пределах нормы, предусмотренной ГОСТом 965 – 89, согласно которому начало схватывания белых портландцементов должно наступать не ранее 45 минут, а конец – не позднее 10 часов от начала затворения.

Страна-производитель	Россия	Дания	Словакия	Турция	Болгария
начало схватывания	1:45	1:50	2:00	1:50	0:50
конец схватывания	2:30	2:40	3:40	2:30	2:20

Табл. 4.1.1.3.5. Сроки схватывания, ч: мин

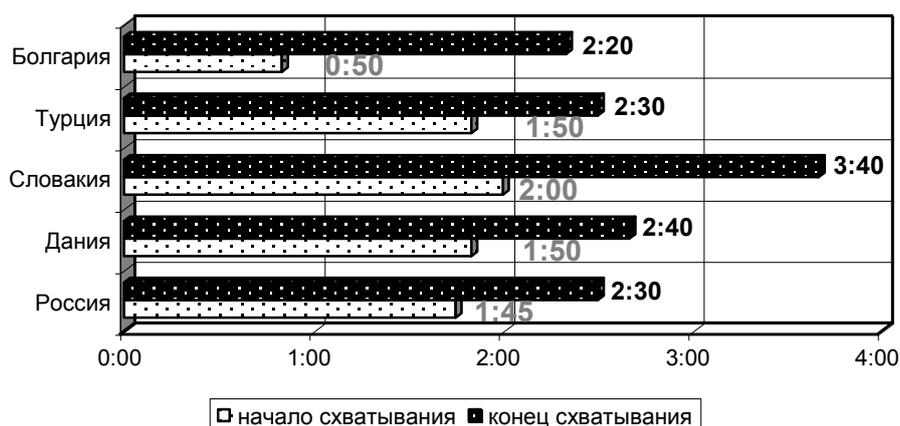


Рис. 4.1.1.3.5. Сроки схватывания белых портландцементов, ч: мин

Сроки схватывания коррелируют с полученными данными по нормальной густоте цементного теста: практически у всех цементов прослеживается закономерность увеличения сроков схватывания с увеличением нормальной густоты цементного теста.

- Прочностные показатели

Исследование прочностных характеристик в различные сроки твердения показало, что данные белые портландцементы соответствуют своей марке.

Датский цемент соответствует марке «700», турецкий и болгарский – марке «600», болгарский, российский – марке «500».

Сравнение цементов, относящихся к различным маркам, некорректно.

Можно отметить только то, что в пределах марки «600» большая прочность турецкого цемента на 28-е сутки по сравнению с болгарским объясняется большей удельной поверхностью турецкого цемента.

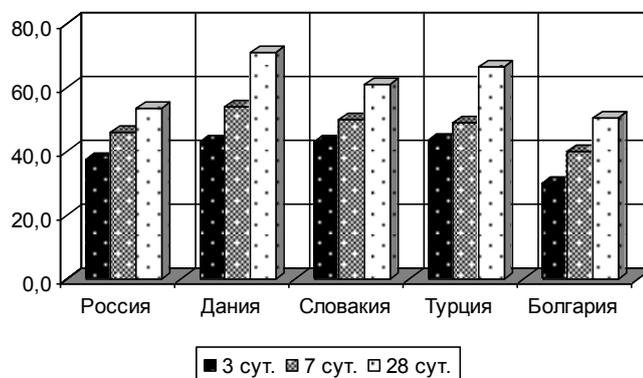


Рис. 4.1.1.3.6. Прочность при сжатии, МПа

	Россия	Дания	Словакия	Турция	Болгария
3 сут.	37,5	43,0	43,1	43,7	29,9
7 сут.	45,8	54,0	50,0	49,1	40,0
28 сут.	53,5	71,0	60,8	66,7	50,4

Табл. 4.1.1.3.6. Прочность при сжатии, МПа

прочность при изгибе, МПа	Турция	Словакия	Болгария	Россия
3 сут.	5,5	6,2	6,4	5,6
7 сут.	5,8	6,3	6,7	6,2
28 сут.	7,7	7,6	7,0	7,5

Табл. 4.1.1.3.7. Прочность при изгибе

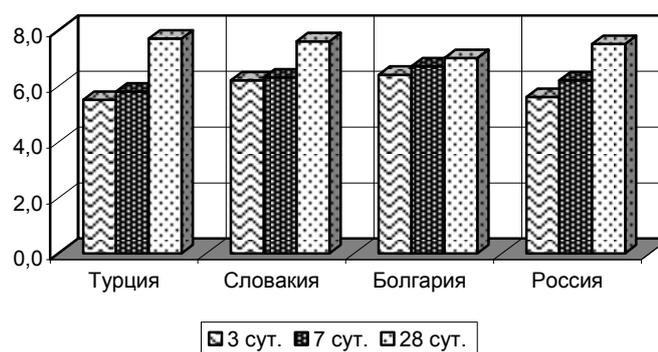


Рис. 4.1.1.3.7. Прочность при изгибе, МПа

- Морозостойкость и коррозионная стойкость

Морозостойкость и коррозионную стойкость декоративных бетонов на основе белого портландцемента обычно оценивают по содержанию алюминатов.

Показатель	Ед.измерения	Россия	Дания	Словакия	Турция	Болгария
Содержание С <sub>3</sub> А	%	13,0	4,6	12,0	11,8	8,5

Табл. 4.1.1.3.8. Содержание алюминатов в белых портландцементях, %

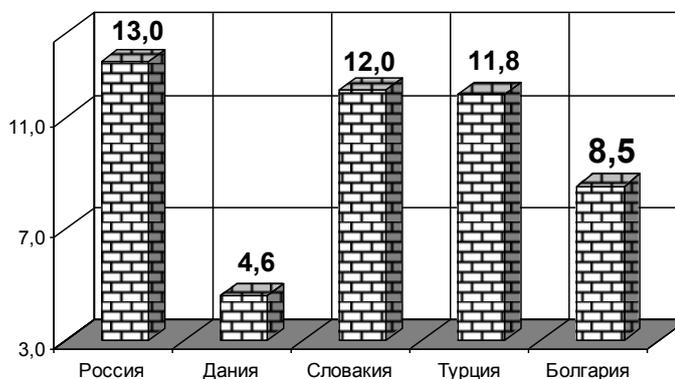


Рис. 4.1.1.3.8. Содержание алюминатов в белых портландцементях, %

Белые портландцементы получают при повышенном отношении  $Al_2O_3/Fe_2O_3$ , поэтому они противоположны по составу сульфатостойким портландцементам и не являются коррозионностойкими вследствие повышенного содержания  $C_3A$ , и поскольку образующиеся гидроалюминаты кальция наименее устойчивы к воздействию коррозионно-ноактивных сред.

Как показывают исследования А.Е. Шестоперова и А.В.Саталкина рядовых портландцементов и бетонов наиболее морозостойким являются цементы, в которых содержатся до 6 %  $C_3A$ . Следует ожидать, что наиболее морозостойким, окажется датский портландцемент с содержанием  $C_3A$  (4,6%). Остальные же цементы, болгарский с содержанием 8,53%  $C_3A$ , словацкий, турецкий и российский образцы содержат практически одинаковое количество  $C_3A$  (около 13%), и их целесообразнее применять для внутренних работ.

При выполнении наружных работ необходимо использовать соответствующие добавки, но и без применения добавок, правильно приготовленный бетон на основе белого цемента имеет морозостойкость не менее 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

- Белизна

Одним из основных свойств белого портландцемента является его белизна. В качестве эталона для определения коэффициента отражения света применяют молочное матовое стекло типа МС-20 с коэффициентом отражения не менее 95% абсолютной

шкалы. В соответствии с ГОСТом 965-89 белый портландцемент по показателю белизны делят на 3 сорта: 1 сорт (высший) – 80%, 2 сорт – 75%, 3 сорт – 70%.

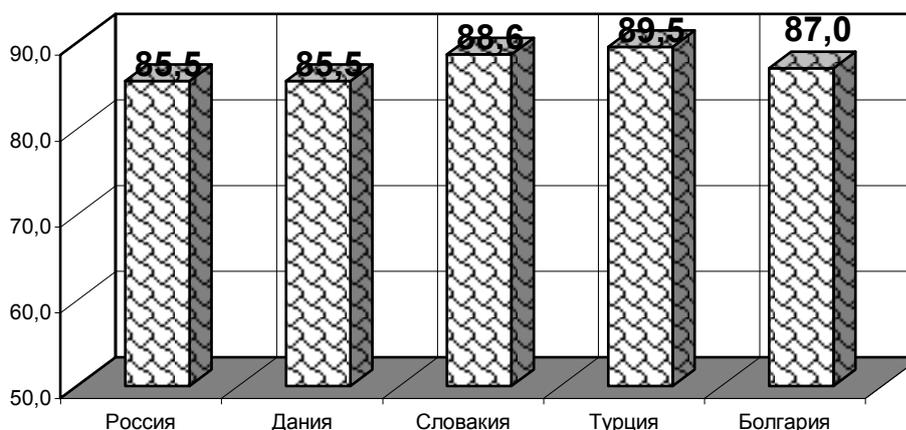


Рис. 4.1.1.3.9. Коэффициенты отражения света белых портландцементов, % абс. шкалы

Страна-производитель	Россия	Дания	Словакия	Турция	Болгария
белизна, %	85,5	85,5	88,6	89,5	87,0

Табл. 4.1.1.3.9. Коэффициенты отражения света белых портландцементов, % абс. шкалы

Российский и все импортные белые цементы по значению коэффициента белизны относятся к 1-му сорту и обладают необходимым гранулометрическим составом. При производстве импортного портландцемента используется высококачественное сырье, современное помольное и обжиговое оборудование, качественный футеровочный материал, что обеспечивает высокий показатель белизны этих портландцементов.

Несмотря на высокий уровень цен на белые цементы, российские потребители применяют их для изготовления ССС и декоративных бетонов, так как высокие показатели их белизны позволяют получить белые продукты даже при применении низкокачественных песков, содержащих повышенное количество оксидов железа. При изготовлении декоративного бетона на белом портландцементе имеют место случаи применения сырьевых компонентов (песок, щебень), не соответствующих по качественным показателям сертификатам соответствия, что объясняется нестабильностью производства и низким уровнем оснащения обогатительных фабрик, а также низкими ценами на такие продукты.

Для получения декоративных бетонов и сухих строительных смесей (ССС) производители используют сравнительно недорогой китайский белый портландцемент или его смесь с серым портландцементом.

По всей номенклатуре показателей качества, все рассмотренные выше белые портландцементы, присутствующие на российском рынке соответствуют современным требованиям строительной индустрии и российского ГОСТ 965-89.

#### 4.1.1.4. Цены

В нашем случае, уровень цен – прямо пропорционален качеству ПЦБ, представленных на современном российском рынке. Российский ПЦБ остается самым дешевым и оптимальным для массового применения при изготовлении декоративных материалов и деталей. Однако, чтобы удержать своё первенство и выдвинуть конкурентов с внутреннего рынка страны необходимо построить современный завод по производству белого цемента сухим энергоэкономичным способом, как, например, прекрасный современный турецкий завод «СІMSA» в городе Мерсин, который в состоянии производить больше одного миллиона тонна ПЦБ в год.

Но при наличии в России неразвитого рынка потребления белого портландцемента, более подходящим вариантом является словацкий завод в городе Рогожник.

Цементный завод в Рогожнике производит примерно только 120 000 тонн/год ПЦБ одной вращающейся печью, что является идеальным вариантом и для России.

#### 4.1.1.5. Области применения

Белый портландцемент не является конечным продуктом, готовым к применению в чистом виде, это сырьевой компонент, используемый для производства различных видов строительных материалов.



Рис. 4.1.1.5.1. Сегменты рынка потребления белого цемента

Основными потребителями белого цемента на Российском рынке являются:

*производители сухих строительных смесей:*

- шпатлевок и штукатурных смесей для внутренних и наружных работ,
- цветных кладочных растворов,
- самовыравнивающихся растворов для пола,
- строительной химии (плиточных клеев и затирок для швов),

*производители бетонных элементов,*

*производители бетонных изделий:*

- искусственного облицовочного камня и кирпича,
- терразитовых напольных и облицовочных плит,
- тротуарных плит и бордюров,
- изделий малых архитектурных форм,
- цветных цементов.

Практика использования декоративного товарного бетона для строительных работ применяется не часто.

К высокой себестоимости готовых изделий добавляются достаточно большие издержки, связанные со снабжением строительных площадок: тщательным контролем чистоты транспортных средств и строительного оборудования.

С технической точки зрения, достижение однородности структуры декоративного бетона является нелегкой задачей вследствие повышенного риска возникновения усадочных деформаций в крупногабаритных изделиях. Кроме того, большая вероятность повышенного высолообразования требует дополнительного ухода за поверхностью бетона.

Однако, производство декоративных железобетонных элементов имеет большой технический и дизайнерский потенциал, т.к. технологический процесс их изготовления позволяет контролировать условия твердения, что значительно уменьшает риск появления трещин и образования высолов на поверхности готовых изделий.

Очевидно, что при таком разнообразии технологических процессов и видов конечных продуктов, для различных областей применения белого цемента решающую роль будут играть различные его характеристики. Так для производителей штукатурных смесей и строительных растворов важны реологические характеристики смеси: ее удобоукладываемость, водоудерживающая способность, время потери подвижности, живучесть.

Для производителей затирок основной показатель качества - адгезионная прочность смеси. Эти характеристики напрямую зависят от тонкости помола цемента, его гранулометрического состава, содержания в клинкере активных фаз (трехкальциевого силиката и алюминатов), а также от наличия в смеси функциональных добавок.

При изготовлении бетонных изделий и элементов важно учитывать теплоту гидратации цемента и кинетику набора прочности. Для товарного бетона важными характеристиками цемента являются сроки схватывания и водоотделение.

Бетоны и строительные растворы на основе белых портландцементов должны обеспечивать долговечность и светостойкость отделочных работ, например, при устройстве оштукатуренных фасадов зданий, отделке домов стекломозаикой.

Их применение позволяет создать неповторимый архитектурный и декоративный облик зданий, имитировать отделку горными породами (мрамором, гранитом, малахитом).

Одним из основных потребителей белого цемента являются производители цветных цементов (рис. 4.1.1.5.2).

Производство цветных цементов является малотоннажной отраслью цементной индустрии. Развитие производства цветных портландцементов (ПЦЦ) определяется мелкооптовым рынком потребления.



Развитие рынка потребления ПЦЦ сдерживается тем, что цветной цемент производят в соответствии с эталонами, согласованными с заказчиками. При оценке цвета цементов в течение длительного времени (год и более), партия от партии отличается по оттенку.

Отсутствие аппаратного оптического контроля производства цветного портландцемента с системой управления цветом не позволяет обеспечить повторяемость цвета цемента и наладить серийное производство высококачественного эталонированного цветного цемента.

Качество декоративных портландцементов, выпускаемых в настоящее время промышленностью, еще не отвечает высоким требованиям, которые представляет к ним строительная индустрия.

Рис. 4.1.1.5.2 Цветные портландцементы

В частности, в процессе службы изделий из цветных цементов на их поверхности появляются высолы, ухудшающие декоративность отделки. До настоящего времени не разработаны способы, эффективно снижающие выделение высолов на поверхности твердеющего цементного камня, так как ещё не полностью выявлены закономерности процесса высолообразования, знание которых позволит научно-обоснованно подойти к решению проблемы высолов.

Высолообразование - процесс диффузионный, определяемый не содержанием в цементе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а плотностью цементного камня.

Установлена взаимосвязь процесса высолообразования с условиями гидратации цемента. Выявлено, что повышение влажности и температуры (свыше 40 °С) среды твердения усиливает высолообразование. Наибольшее количество высолов образуется в первую неделю твердения цветного цемента.

Минералогический состав клинкера оказывает определенное влияние на процесс высолообразования. Увеличение в цементном клинкере содержания двухкальциевого силиката -  $\text{C}_2\text{S}$  ( $n = 3,6$  при  $\text{КН} < 0,85$ ) или трёхкальциевого силиката  $\text{C}_3\text{S}$  ( $n < 2,5$  при  $\text{КН} = 0,90$ ) способствует снижению высолообразования.

Еще большее снижение высолообразования достигается при повышении плотности цементного камня с увеличением содержания силикатов ( $n > 3,6$  при  $\text{КН} = 0,90$ ).

Исследованием диффузии гидроксида кальция с помощью метода меченых атомов установлено, что процесс высолообразования определяется способностью гидроксида кальция перемещаться в цементном камне, его же количество играет меньшую роль. В связи с этим эффективным является способ снижения высолообразования за счет уменьшения подвижности гидроксида кальция, что достигается введением в цемент кремнийсодержащих добавок.

Снижает высолообразование уплотнение цементного камня. Уменьшение макропористости на 2 - 3% снижает высолообразование на 35 - 50%.

В настоящий момент на российском рынке сложилась ситуация для динамичного развития отрасли производства декоративных бетонов, а также сухих строительных смесей, особенно декоративных штукатурных. Ассортимент декоративных бетонов на основе белого портландцемента, с добавками извести, порошкообразных водоразбавляемых полимеров, электролитов, эфиров целлюлозы, например, метилгидроксиэтилцеллюлозы с применением крупных и мелких заполнителей, тонкодисперсных наполнителей, а также пигментов весьма широк.

## Декоративная финишная штукатурка на основе белого и жёлтого портландцементов Щуровского завода



- **Декоративная кистевая (малярная) штукатурка** представляет собой тонкомолотую декоративную сухую смесь заводского изготовления, состоящую из:
- **быстротвердеющего портландцемента белого и/или цветного «М-500» или «М-400»;**
- **извести-пушонки;**
- **щелочестойкого пигмента.**
- Для цветной «обмазки» вводится дополнительно **известняковая мука**. Отделка выполняется густыми известково-цементными составами по подготовленной поверхности.

Рис. 4.1.1.5.3 Фасад храма Успения Пресвятой Богородицы в Косине. Город Москва. Отделка финишной малярной штукатуркой на основе механоактивированных декоративных портландцементов

Окрашивание бетонов, как правило, осуществляют порошкообразными пигментами, смешивая их предварительно с вяжущим веществом.

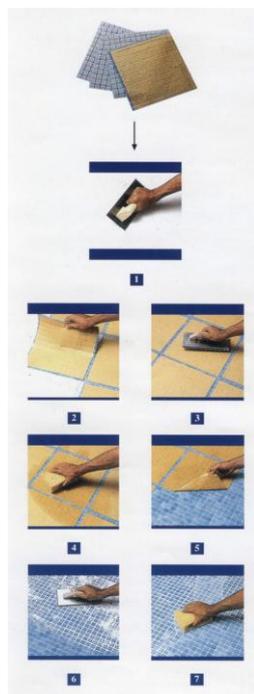
Декоративная финишная штукатурка (см. рис.4.1.1.5.2) была, например, успешно применена при отделке фасада храма Успенья Пресвятой Богородицы в Косине (Москва).

С применением белого портландцемента и щелочестойких пигментов или цветного цемента изготавливают декоративные смеси для затирки швов (фуги). Интересен опыт применения таких смесей в Турции. Турецкие строители имеют большой опыт отделки фасадов коврами смальты, затирку швов выполняют сухими декоративными затирочными смесями.

Мозаичные ковры также укладывают на пасту из ПЦБ на выровненную очищенную поверхность здания, возможно применение клеевых сухих строительных смесей.

При формировании изделий сборного железобетона с отделкой поверхности смальтой мозаичные ковры также укладывают на состав из белого или цветного цемента.

На рисунках 4.1.1.5.4<sub>1-2</sub> изображена укладка ковров смальты на белую пасту.



**Применение белого цемента для изготовления клеевых и затирочных смесей для швов при отделке фасадов ковровой смальтой и керамической плиткой**



- **Для получения максимального декоративного эффекта на фасаде здания необходимо использовать ДССС на белом цементе**

Рис. 4.1.1.5.4<sub>1-2</sub> Укладка ковров стеклянной плитки

Декоративные механоактивированные цементы применяют для изготовления разноцветных геометрических плиток методом литья в полиуретановые матрицы. Окрашивание белых бетонов для плиток чаще осуществляют неорганическими пигментами, смешивая их предварительно с белым портландцементом. За счет введения в смеси пластифицирующих и уплотняющих полимерных добавок получают плотный мелкозернистый, декоративный песчаный бетон (см. рис. 4.1.1.5.5).



Рис. 4.1.1.5.5 Декоративные плиты «под мрамор», изготовленные из ПЦЦЛ литьём

За последние годы широкое распространение получили покрытия садово-парковых дорожек и различных площадок из сборных бетонных и каменных плит. Такие покрытия очень удобны и экономичны в эксплуатации. Применение различных по форме и размерам плит, изготовленных промышленным способом, создает необходимый декоративный эффект.

Достоинством сборных покрытий из бетонных и каменных плит является то, что плиты остаются твердыми даже в жаркую погоду, они не пылят и не испускают вредных паров. Такие покрытия и во время дождей не становятся скользкими. Сборные плиточные покрытия не являются сплошными, как асфальтобетонные покрытия, и через зазоры между плитами в почву поступают вода и воздух, что является благоприятным фактором, улучшающим микроклимат участка.

На рисунках 4.1.1.5.6<sub>1-2</sub> изображены тротуарные покрытия из штучных цветных бетонных плиток.



Рис. 4.1.1.5.6<sub>1-2</sub> Тротуарные покрытия из штучных цветных бетонных плиток.

Большой сегмент рынка занимают декоративные строительные смеси, применяемые для изготовления художественных изделий малых архитектурных форм бытового, общестроительного назначения и садово-парковой скульптуры. Особенно широкий многовековой опыт применения таких изделий имеют европейские страны. Этому направлению работ посвящена отдельная глава.

Анализируя вышеизложенное, можно отметить, что все белые цементы, рассмотренные выше, обладают комплексом строительно-технических показателей удовлетворяющих требования строительной индустрии для различных областей применения.

Применяются следующие виды его упаковки: мягкие контейнеры типа «Биг-Бэг», бумажные мешки по 50 кг и 25кг, уложенные на «европолеты» в термоусадочной плёнке. Силоса для передвижных установок, навал в вагонах-хопперах или вагонах-цистернах.

Для расширения области применения белого портландцемента необходимо вести постоянную учёбу потребителей по вопросам правильного применения белого портландцемента.

Так, одним из путей повышения качества ССС является грамотный подбор рецептур в этом случае применение высокомарочных портландцементов экономически обосновано. Но для этого также необходимо наличие хорошего смесительного оборудования, иначе снижение расхода высокомарочного портландцемента по отношению к рядовому не принесёт желаемых результатов, так как малое количество цемента трудно равномерно распределить по массе рабочей смеси.

Главными показателями, определяющие пригодность и эффективность использования цементов при производстве сухих строительных смесей, являются:

- дисперсность, причем важную роль играет распределение частиц по размерам;
- сроки схватывания;
- прочность, причем при ее оценке очень важна кинетика набора прочности и белизна;
- коррозионная стойкость и морозостойкость.

По инициативе ЗАО «Западный терминал Коломна» на производственных мощностях ЗАО «Производственное предприятие «КРЕПС» и «Щуровского завода железобетонных конструкций и строительных деталей» были проведены сравнительные испытания совместимости различных добавок с белыми портландцементными.

В качестве добавок использовали:

- Дисперсионный порошок торговой марки «Виннапас RI 551 Z» (Германия).
- Поливинилацетат «ВЕЛКОМС+».
- Метилцеллюлоза водорастворимая, МЦ-800. Производитель: ОАО «Усольехимпром».
- Известь гашёная. Производители: Угловский известковый комбинат Новгородской области и Люберецкий комбинат строительных материалов и конструкций Московской области.

Испытания показали, что при изготовлении декоративных сухих строительных смесей добавки не оказывают влияния на цветовые характеристики смеси.

Однако, при затворении водой этих декоративных ССС полностью сохранилась белизна цементного камня, полученного из датского, турецкого и болгарского

портландцементов. Российский портландцемент даёт жёлто-зелёный оттенок, а словацкий – розовый.

В качестве заполнителя использовали кварцевый песок Лужского горно-обогатительного комбината и порта «Коломна».

4.1.1.6. Анализ работы действующих производств белого цемента в России, странах СНГ и Европейского союза.

В России производит белый портландцемент единственный завод ОАО «Щуровский цемент», принадлежащий Швейцарской компании «Holcim»..

В Украине Енакиевский цементный завод является единственным в Украине производителем белого цемента, который производит с 1974 года.

Среди потребителей продукции Енакиевского цементного завода - Киевский метрострой, Харьковский метрострой, Днепропетровский метрострой, Министерство обороны Украины, Министерство обороны России, Третьяковская галерея (РФ)

По сообщению «Документинформ» в 2004 году компания "Цемент Донбасса" выпустила 100 тыс. тонн цемента на оборудовании Енакиевского цементного завода (Енакиеве, Донецкая область). Несмотря на то, что производство цемента было возобновлено в конце июня 2004 года, в 2005 году предприятие стояло. Сейчас предприятие выпускает около 15-20 тыс. тонн цемента в месяц, притом, что ЕЦЗ производит цемент из клинкера производства "Донцемент".

Как сообщалось в официальном издании Госкомиссии по ценным бумагам и фондовому рынку (ГКЦБФР), 6 сентября 2005г. на "Енакиевском цементном заводе" состоялось собрание акционеров, которое рассмотрело вопрос ликвидации ОАО.

В тоже время, по словам источника, обсуждаемый вопрос касается ликвидации юридического лица, а производственные мощности и коллектив предприятия сохраняются. "Завод работает, и работники получают заработную плату", - сказал источник, не уточнив итогов собрания.

ЗАО "Голден Гейт Бизнес" является правопреемником ЗАО "Инвестиционная компания "Украина", которая владела более 10% акций ЕЦЗ. Переход двух донецких цементных заводов ООО "Цемент Донбасса" (бывший Енакиевский цементный завод) и ОАО "Донцемент" (как минимум 73% акций этого предприятия до этой сделки уже принадлежали иностранным компаниям и голландскому инвестиционному фонду) в собственность иностранных компаний — очередное подтверждение существующей тенденции. Если еще в начале 2004 г. примерно 40% производственных мощностей украинской цементной промышленности находились в руках соотечественников, то

сегодня у украинских собственников остались только три предприятия из четырнадцати — ОАО “Ивано-Франковск-цемент”, ООО “Цемент” (г. Одесса) и ЗАО “Бахчисарайский комбинат “Стройиндустрия”. Эти три завода в 2004 г. совокупно произвели около 1,288 млн. т цемента, а за 2005 г. довели объем производства до 1,5 млн. тонн, в то время как остальные, произвели более 10 млн. тонн цемента, и это были иностранные компании.

После длительного простоя, связанного со сменой хозяина, в июне 2004 года в Казахстане заработал Састобинский цементный завод. Сейчас предприятие принадлежит алмаатинской фирме "Састобе Tehnologi", интересы которой на месте представляет ТОО "Састобецемент". Работу получили более 400 человек. Запущена дробильная фабрика. Она готовит сырье под производство извести, которую планируют начать поставлять на рынок в ближайшее время. По словам главного инженера ТОО "Састобецемент" Б. Курникова, уже сейчас производственные мощности завода полностью готовы работать в полную силу и выдавать стройиндустрии качественный товар. Пока это только белый цемент и известь, но со временем здесь планируют расширить ассортимент продукции. Не за горами, выпуск сухих строительных смесей и тротуарной плитки. Но главное, новый хозяин задумал реализовать то, о чем говорится уже много лет, - перепрофилировать часть производства под выпуск обычного серого цемента. Ведь из всего производимого здесь белого цемента Казахстан потреблял лишь 20 процентов.

Рыбницкий цементный завод в Молдавии продан венгерским строителям. После трех безуспешных попыток приватизировать Рыбницкий цементный завод в Приднестровье это предприятие, наконец, нашло нового частного собственника - венгерскую строительную компанию Тегер, которая согласилась заплатить 1,5 млн. USD за 100% пакет этого крупного объекта. Тегер, таким образом, выиграл у трех соперников - ЕМА (Багамы), Investel (Гибралтар) и Inteka (Россия). В соответствии с условиями приватизации этого объекта, уставной фонд которого составляет 11,3 млн. USD, новый собственник обязуется вложить 1,4 млн. USD в модернизацию предприятия и погасить его задолженность, соответствующую 14 млн. USD. Под гарантии банка Будапешта Тегер сейчас осуществляет на родине два грандиозных проекта общей стоимостью 1,3 млрд. USD - строительство Будапештского метрополитена и крупного жилого массива. Естественно, что компании нужно много цемента. Он будет перевозиться по железной дороге из Рыбницы до украинского порта Измаил на Дунае, а оттуда вверх по реке прямо до Будапешта.

Правительство Молдавии предупреждает международные коммерческие круги, что приватизация предприятий властями Приднестровья без одобрения Кишинева незаконная, и что центральное молдавское правительство не несет ответственности за последствия приватизации в этом регионе.

В Турции три завода производят белый портландцемент в объёме до 2-х млн. тонн в год: CIMSA, BATISOKE CIMENTO SAN. T.A.S. и SET, из них только CIMSA уже 1,1 млн. тонн/год. Однако завод работает не в полную силу, только 60% мощностей используются. У CIMSA самый качественный ПЦБ, здесь имеется одна вращающаяся печь с мощностью 1750 тонн в день и мельница для помола клинкера мощностью 100 тонн/час. Три силоса ёмкостью 2000 и 5000 тонн, однако, это не даёт возможности варьировать свойства ПЦБ, как, например, возможно заводе Дюккерхоффа.

С другой стороны, эта турецкая фирма имеет широкий спектр упаковочных возможностей, а именно:

- три упаковочные линии (50 и 25 кг),
- две линий для «Big-Bag»,
- под силосами точки для загрузки в Хоппера или d цистерны.

Внутри страны продаётся 40% ПЦБ, 60% CIMSA экспортирует в двадцать стран мира, т.ч. и на российский рынок. Русская фирма «Кератекс» получает белый турецкий цемент даже по бартеру в обмен на сухие клеевые смеси.

В Германии производит ПЦБ фирма Дюкерхофф в городе Визбаден. Дюкерхофф принадлежит итальянскому концерну Буцци. ПЦБ Дюкерхоффа один из самых качественных, но и один из самых дорогих белых цементов. Дюкерхофф за последнее время специализировался на выпуске пяти новых видов ПЦБ в зависимости от области применения, а также на производстве трёх смешанных ПЦБ, т.н. «Flowstone».

Цементы этого нового поколения учитывают отдельные требования покупателей к ПЦБ, например, в области ССС, и со своими оптимизированными свойствами полностью отвечают возрастающим требованиям этих покупателей.

Ассортимент ПЦБ включает в себя следующие разновидности:

- |                     |  |
|---------------------|--|
| Дюкерхофф «Face»    | - для крупных монолитных бетонных элементов. |
| Дюкерхофф «Decor»   | - для ССС (штукатурки).                      |
| Дюкерхофф «Contact» | - для специальных видов ССС (шпатлёвки).     |
| Дюкерхофф «Speed»   | - для специальных видов ССС (полы).          |

Дюкерхофф «Strong» - отдельные бетонные изделия.

Бетоны типа «Flowstone» очень подвижные цементы, которые используют при создании великолепных бетонных поверхностей с высокой плотностью структуры.

Дюкерхофф изменяет свойства своих ПЦБ с помощью  $SO_3$  - носителя. Это значит, что свойства ПЦБ зависят от различных количеств гипса и ангидрита, которые добавляются при размалывании клинкера в мельнице. Дополнительно работают с различными химическими добавками или поддерживают температуру более  $>120^{\circ}C$  при помоле, чтобы полностью обезводить гипс.

Таблица 4.1.1.6.1.

Dyckerhoff Weiss FACE Dyckerhoff Weiss CONTACT Dyckerhoff Weiss DECOR Dyckerhoff Weiss SPEED			Dyckerhoff Weiss STRONG		
CEM I 42,5 R (dw)	DIN EN 197-1 Grenzwerte		CEM I 52,5 N (sw)	DIN EN 197-1 Grenzwerte	
Mahlfeinheit Blaine	4.200 cm <sup>2</sup> /g		Mahlfeinheit Blaine	4.720 cm <sup>2</sup> /g	
Wasseranspruch	27%		Wasseranspruch	28%	
Erstarren Beginn	140 min	≥ 60 min	Erstarren Beginn	130 min	≥ 45 min
Druckfestigkeiten	N <sub>1</sub> : 18 MPa N <sub>2</sub> : 28 MPa N <sub>28</sub> : 59 MPa	≥ 20,0 MPa ≥ 42,5-62,5	Druckfestigkeiten	N <sub>1</sub> : 23 MPa N <sub>2</sub> : 34 MPa N <sub>28</sub> : 64 MPa	≥ 20,0 MPa ≥ 52,5 MPa
Chemische Analyse			Chemische Analyse		
SO <sub>3</sub>	2,9%	≤ 4,0%	SO <sub>3</sub>	2,7%	≤ 4,0%
Na <sub>2</sub> O-Äquivalent	0,6%	≤ 0,6%	Na <sub>2</sub> O-Äquivalent	0,4%	≤ 0,6%
		NA Forderung erfüllt			NA Forderung erfüllt
Hellbezugswert			Hellbezugswert		
Y CIELAB D65/10°	83,1		Y CIELAB D65/10°	84,6	
L* CIELAB D65/10°	93,1		L* CIELAB D65/10°	93,7	

Испания тоже является крупным изготовителем ПЦБ. В 2006 г. было произведено 1,6 млн. тонн, из них Испания экспортировала 0,4 млн. тонн.

Анализируя данные продаж на рынке белого портландцемента, необходимо отметить, существование мирового динамично развивающегося рынка. Что касается внутреннего российского рынка, целесообразно учесть, что единственный производитель ПЦБ внутри страны не проводит модернизацию собственного производства с энерго- неэкономичного способа производства хотя бы на полусухой способ. Это обусловлено отсутствием настоящей конкуренции за внутренний рынок. Строительство нового современного завода по производству ПЦБ позволит потеснить монополиста с его позиций. Рынок есть рынок.

#### 4.1.2. Неорганические пигменты для декоративных бетонов и сухих строительных смесей. Свойства. Эффективность применения

В технологии получения декоративных сухих строительных смесей и цветных бетонов основной объём потребления составляют неорганические пигменты.

В строительной индустрии почти все применяемые неорганические пигменты представляют собой соединения железа.

Такие пигменты окрашены: при наличии в них катиона  $Fe^{2+}$  (очень слабого хромофора) – в светлый зеленовато-желтый цвет, а при наличии катиона  $Fe^{3+}$  (сильного хромофора) – в буро-красный или желто-бурый цвет.

Совместное присутствие ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  вызывает сине-черное окрашивание. Это является причиной существования целого класса неорганических красящих веществ – железистоокисных пигментов, имеющих широкую цветовую гамму.

Между химическим составом и цветом железистоокисных пигментов существует определенная зависимость, а именно:

- желтые пигменты являются гидратами оксида трехвалентного железа  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
- красные – оксидами трехвалентного железа  $Fe_2O_3$
- черные – ферритами железа  $Fe_3O_4$  ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ )
- коричневые – смесью желтых и красных пигментов

Пигмент, поступающий на рынок, под названием «зеленый железистоокисный пигмент» представляет собой продукт помола механической смеси, состоящей из 90% желтого железистоокисного пигмента и 10% голубого фталоцианинового пигмента.

Химический состав пигмента обуславливает такие его свойства, как термостойкость, коррозионную и химическую устойчивость, цвет.

Железистоокисные пигменты обладают высокой укрывистостью и красящей способностью, они устойчивы к действию света, солей, слабых кислот и щелочей. Благодаря этим свойствам, железистоокисные пигменты обеспечивают стойкое окрашивание продуктов гидратации портландцемента.

Эти свойства обуславливают повсеместное применение железистоокисных пигментов для производства декоративных сухих строительных смесей, цветного цемента и декоративных бетонов.

Для получения сухой смеси заданного эталона цвета железистоокисные пигменты вводят в количестве 3 – 15% от веса цемента.

Уменьшение этой концентрации вызывает снижение интенсивности окраски смеси. Дисперсность железистоокисных пигментов во много раз выше дисперсности портландцемента, поэтому увеличение указанной концентрации приводит к резкому повышению водопотребности смеси (до 32%), что способствует повышению пористости цементного камня и сопровождается сбросом прочности при затвердевании камня на 20% и выше.

Введение железистоокисных пигментов в сухую строительную смесь в указанных пропорциях не оказывает существенного влияния на сроки схватывания цемента и кинетику нарастания прочности, если цемент является нормально схватывающимся. При этом начало схватывания наступает не ранее 45 минут, а конец – не позднее 10 часов с момента затворения.

Следует также принимать во внимание то, что пигмент окрашивает только цементное вяжущее, а не наполнитель и заполнитель. Поэтому при одинаковом количестве пигмента, которое рассчитывается на весовую часть цемента, смесь с высоким содержанием цемента будет иметь большую интенсивность окраски, чем смесь с низким содержанием цемента (см. рис. 4.1.2.1).

Интенсивность окраски сухой смеси и декоративного бетона напрямую зависит от концентрации пигмента. На рисунке 4.1.2.2 «наглядно проиллюстрирована эта зависимость. Как правило, чем выше красящая способность пигмента, тем меньше его потребуется для получения сухой смеси или декоративного бетона с заданной интенсивностью окраски.

Эффективность применения пигментов с высокой красящей способностью зависит от технологических характеристик оборудования, используемого для производства декоративных сухих строительных смесей и бетонов. Для достижения высокой степени гомогенизации малого количества пигмента в большой массе смеси требуется энергонапряжённое оборудование с высокой скоростью перемешивания.

Для получения декоративных сухих строительных смесей и бетонов при использовании комбинированного окрашивания несколькими пигментами предпочтительно смешивать пигменты разных цветов до получения необходимого оттенка перед их добавлением в цемент. В противном случае для получения гомогенной равномерно окрашенной смеси потребуется больше времени.

Введение пигментов в состав цемента при его помоле вызывает уменьшение механической прочности цементного камня на 15 – 20 %. Однако испытания показали, что светостойкость и прочность камня, полученного из декоративного цемента, выше

по сравнению с аналогичным камнем, изготовленным из механической смеси цемента и пигмента.

При выборе железистых пигментов для окрашивания декоративных сухих строительных смесей и бетонов необходимо в первую очередь обращать внимание на показатель рН водной суспензии пигмента. Величина рН используется как мера контроля среды: кислотности, нейтральности или основности. Кислая среда отвечает  $\text{pH} < 7$ , нейтральная среда отвечает  $\text{pH} = 7$ , а щелочная среда отвечает  $\text{pH} > 7$ .

Практически все железистые пигменты получают осаждением солей железа. Реакция идет в кислой среде при показателе рН равном 3,5 – 4. Качественные пигменты в процессе производства проходят многоступенчатую отмывку водой от остатков кислоты, при этом конечный продукт имеет слабокислую или нейтральную реакцию среды ( $\text{pH} = 6 - 7$ ). Только такие пигменты можно использовать при производстве декоративных сухих строительных смесей.

При меньшем значении рН пигмент будет вступать в реакцию кислотно-основного взаимодействия с продуктами гидратации портландцемента при его твердении, так как цементное тесто имеет щелочную реакцию среды ( $\text{pH} = 9,5 - 11$ ). Это приведет в результате к полному обесцвечиванию смеси.

Вторым очень важным показателем при выборе пигмента является его укрывистость.

Укрывистость выражается через расход весового количества пигмента на единицу поверхности ( $\text{г/м}^2$ ). Практически, чем меньше укрывистость пигмента, тем меньше его потребуется для получения цветной сухой строительной смеси и бетона с заданной интенсивностью цвета.

Таким образом, укрывистость определяет экономическую эффективность использования того или иного пигмента. На практике лучше использовать качественный более дорогой пигмент, но в меньшем количестве, чем дешевый пигмент с большим расходом на весовую часть цемента.

Наилучшая укрывистость достигается при использовании частиц пигмента размером 0,2 - 10 мкм.

Интенсивность (или красящая способность) пигмента определяется его способностью передавать при смешении свою окраску другим веществам с той или иной насыщенностью тона. Насыщенность тона влияет на результирующую окраску сухой смеси, а следовательно, и бетона, а также определяет экономичность производства декоративной продукции.

Интенсивность пигмента выражается в процентах по отношению к эталону, согласованному с заказчиком, и определяется визуальным сравнением цвета эталонного и испытуемого образца пигмента в разбеле с белым пигментом.

Интенсивность согласованного эталонного пигмента при этом принимается за 100%.

На красящую способность пигмента влияет главным образом его химический состав и дисперсность. Так, уменьшение массовой доли соединений железа в пигменте всего на 1% может привести к уменьшению интенсивности окрашивания до 10%, поэтому, чем больше хромофорных групп в пигменте (а, следовательно, меньше посторонних примесей), тем лучше его качество.

С увеличением дисперсности пигмента его интенсивность (красящая способность) увеличивается. Тонкость помола пигмента оценивается после мокрого просева по остатку в процентах на стандартных ситах с размером ячеек 0063, 0056 и 0045 мм.

В отечественной промышленности допускается использование сита 008 мм, что уже говорит о более низкой красящей способности используемого пигмента.

Таким образом, чем меньше размер отверстия сита, используемого для определения дисперсности пигмента, тем выше его качество.

Нами были проведены лабораторные исследования ряда железоокисных пигментов, присутствующих на отечественном рынке. Самую полную и наглядную информацию о качестве дает «растяжка» пигмента в смеси с  $\text{TiO}_2$ .

Чистый пигмент при этом затирается в пасте и постепенно разбеливается белой пастой из диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) в соотношении 1:2,5; 1:5; 1:10; 1:20 и 1:40.

Полученные натуральные накраски пигментов дают самую полную информацию о пигменте, так как в разбеле можно оценить чистоту тона пигмента, его интенсивность, насыщенность и кроющую способность.

Представленные на рис. 4.1.2.3 компьютерные иллюстрации накрасок передают реальные цвета пигментов с достаточно большой погрешностью, так как компьютерные эталоны подбирались визуально без использования специального колористического оборудования, однако, глядя на них, можно совершенно точно сделать ряд выводов о качестве пигментов при одинаковой погрешности визуальной оценки.

Натуральные накраски пигментов в разбелах выполнены Худорожковой В.А.

На рис. 4.1.2.3 представлены накраски желтых железистоокисных пигментов, все они отличаются характерным охристым оттенком в чистом тоне (содержание белого пигмента  $TiO_2$  равно 0), исключение составляет лишь желтый железистоокисный пигмент Шанхайского пигментного завода марки S 960, он имеет ярко выраженный красно-оранжевый оттенок. При разбеле до 40 раз все пигменты, кроме S 960 переходят в чистый светло-желтый тон. Именно такой оттенок при прочих равных условиях будет иметь сухая смесь, изготовленная с применением желтых железистоокисных пигментов и высококачественного белого портландцемента первого сорта.

Сухая смесь на основе пигмента марки S 960 будет иметь персиковый оттенок.

Желтые железистоокисные пигменты отечественного производства имеют схожие цветовые характеристики. В чистом неразбеленном тоне их цвет абсолютно одинаков. При разбеле в 2,5 раза сразу можно отметить, что желтый пигмент Челябинского ЛКЗ имеет наибольшую интенсивность окраски, что объясняется его большей удельной поверхностью по сравнению с другими пигментами ( $R_{0063}=0,13\%$ ), его расход на приготовление сухой смеси будет несколько меньше.

Пигмент Челябинского завода ЖБИ обладает наименьшей интенсивностью ( $R_{0063}=0,98\%$ ).

Ярославский пигмент занимает промежуточное положение ( $R_{0063}=0,3\%$ ). При разбеле до 20 раз видно, что самый чистый оттенок имеет пигмент Челябинского ЛКЗ (он не содержит оттенка черного цвета), что вероятно вызвано меньшим количеством примеси  $Fe_3O_4$  в составе пигмента. Кажущаяся большая интенсивность ярославского пигмента обусловлена присутствием черного оттенка.

При разбеле в 40 раз пигмент Челябинского ЛКЗ и ярославский пигмент приобретают идентичный по насыщенности светло-желтый цвет, а пигмент Челябинского завода ЖБИ отличается от них меньшей интенсивностью окраски. К сожалению, Челябинский ЛКЗ прекратил выпуск пигментов в настоящее время.

Все отечественные желтые пигменты содержат одинаковое количество соединений железа в пересчете на  $Fe_2O_3$ , равное 84 – 84,6%, что говорит о схожести их качества.

Различие цветовых характеристик обеспечивает разная степень дисперсности пигментов. Для изготовления декоративных сухих смесей и бетонов из отечественных желтых пигментов наиболее пригоден ярославский пигмент, т.к. он имеет слабокислую реакцию среды (показатель pH равен 6,0) и хорошую укрывистость, равную 20 г/м<sup>2</sup>.

Пигмент Челябинского ЛКЗ имеет более кислую реакцию среды ( $\text{pH}=5,4$ ), это говорит о большей вероятности его выцветания, и большую укрывистость –  $34,3 \text{ г/м}^2$ .

Показатель  $\text{pH}$  пигмента Челябинского завода ЖБИ находится на совершенно недопустимом уровне, он равен  $2,1$ , по этой причине его не рекомендуется использовать для приготовления декоративных сухих строительных смесей и бетонов.

Сумской желтый железокислый пигмент имеет чистый оттенок, аналогичный пигменту Челябинского ЛКЗ, его интенсивность чуть меньше ( $R_{0063}=0,2\%$ ), а массовая доля соединений железа несколько больше ( $\text{Fe}_2\text{O}_3=85\%$ ). Он имеет слабокислую реакцию среды ( $\text{pH}=6,0$ ). Укрывистость равна  $20 \text{ г/м}^2$ . Эти показатели говорят о хорошем качестве пигмента, его можно применять в сухих смесях и декоративных бетонах.

Железистые пигменты китайского производства марки S 313 абсолютно идентичны по цветовым характеристикам, они качественно не отличаются от украинского пигмента, обладают такой же интенсивностью окраски и оттенком, но они обладают постоянным цветом при  $\Delta E = 1$ . Этот показатель указывает на то, что китайские пигменты Шанхайского пигментного завода производят в режиме автоматического управления цветом готового продукта.

Цвет пигмента марки S 960 обусловлен присутствием значительного количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Самым качественным из них является пигмент марки S 313 производства JESCO PIGMENTS, он имеет нейтральный  $\text{pH}$ , равный  $6,5$ , укрывистость  $23,3 \text{ г/м}^2$ , кроме того в его производстве контролируются остатки на ситах  $0056$  и  $0045 \text{ мм}$  (они равны  $0,026$  и  $0,05\%$  соответственно), его рекомендуется использовать в сухих смесях и бетонах.

Железистые пигменты марки S 313 и S 960 Шанхайского пигментного завода имеют кислую реакцию среды ( $\text{pH}=4,3$  и  $5,0$  соответственно), их использование приведет к обесцвечиванию готовых изделий.

При использовании чешского и узбекского пигментов следует контролировать  $\text{pH}$  по той же причине.

На рис. 4.1.2.4 представлены накраски красных железистых пигментов. Среди отечественных пигментов наибольшей интенсивностью обладает ярославский пигмент, что подтверждается его меньшей дисперсностью ( $R_{0063}=0,05\%$ ,  $R_{0045}=0,16\%$ ). Это свидетельствует о высоком качестве данного пигмента. Он обладает  $\text{pH}$  равным  $6,6$  и небольшой укрывистостью  $12 \text{ г/м}^2$ .

Ему чуть уступает в качестве пигмент Челябинского ЛКЗ, имеющий менее интенсивную окраску, большую укрывистость ( $15,7 \text{ г/м}^2$ ) и более кислую реакцию pH (5,9). К сожалению, производство красного железистоокисного пигмента на Челябинском ЛКЗ закрыто новыми владельцами.

Остальные отечественные пигменты имеют неудовлетворительное качество, они представляют собой неотмытые полупродукты с ярко выраженным кислотным характером (pH равна 2,3 – 3,3).

Среди украинских пигментов наилучшие качества имеет красный пигмент производства ГАК «Титан», он обладает чистым и насыщенным тоном, самой маленькой укрывистостью ( $5,3 \text{ г/м}^2$ ), практически нейтральной реакцией среды (6,6). Массовая доля соединений железа в этом пигменте достигает 97%. Однако, следует учитывать, что этот пигмент при окрашивании цементных продуктов в красный цвет дает синий оттенок. Пигменты ОАО «Химпром» имеют более низкое качество, однако их также можно применять в сухих смесях и бетонах.

Все отечественные и украинские пигменты имеют гарантированный цвет в объёме только одной партии. Цветовое различие между партиями может достигать значения  $\Delta E$  до шести, и даже восьми, единиц.

Китайские пигменты представлены тремя марками S 120, S 130 и S 190. Две последние марки обладают удовлетворительным качеством и хорошими цветовыми характеристиками при гарантированном эталоне цвета,  $\Delta E = 1$ .

Чешский красный пигмент, FEPREN TP 303 обладает лучшей красящей способностью среди всех представленных железистоокисных пигментов, он обеспечит наиболее интенсивную окраску цементного продукта при меньшем расходе на весовую часть цемента,  $\Delta E = 1$ .

Коричневые, черные и зеленые пигменты (рис. 4.1.2.5 – 4.1.2.8) существующие на рынке, обладают высоким качеством, все они могут быть использованы для получения сухих смесей и бетонов. Здесь можно отметить лишь несколько лучшие цветовые характеристики китайских пигментов по сравнению с чешскими, они имеют более насыщенный тон и лучшие технические показатели.

Таким образом, анализируя основные свойства железистоокисных пигментов, можно сделать заключение об их пригодности для получения декоративных сухих строительных смесей и бетонов. При этом выбор марки пигмента зависит от заданного эталона цвета получаемой смеси

Хорошее качество сухих смесей обеспечат (от меньшего к большему значению):

- Желтые пигменты ООО «Ярпромцентр» «Ж-1», «Ж-2» ОАО «Химпром» и китайских заводов –Шанхайского пигментного завода S 930(313), 960 (320), фирмы JECO PIGMENTS и чешской фирмы PRECOLOR Y 710.
- Красные пигменты ООО «Ярпромцентр» «К-2», ОАО «Химпром», Шанхайского пигментного завода (марки S 110, S 120, S 130 и S 190) и чешской фирмы PRECOLOR TP 303.
- Коричневые, черные и зеленые пигменты НИИ пигментных материалов, Шанхайского пигментного завода и чешской фирмы PRECOLOR HM 470, B 610, BP 560, G 820.

### НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ДЕКОРАТИВНЫХ БЕТОНОВ и СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

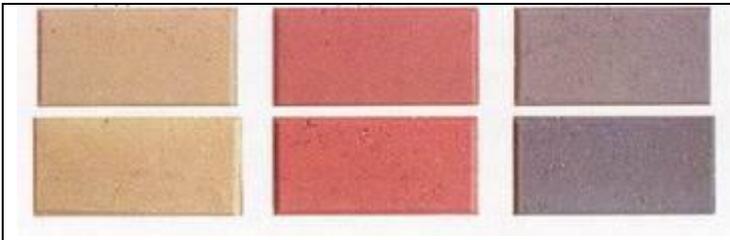
	350 кг/м <sup>3</sup> цемента
	450 кг/м <sup>3</sup> цемента

Рис. 4.1.2.1. Интенсивность окраски пескобетонов от содержания цемента при равном содержании пигментов (S 313, S 110, S 723)

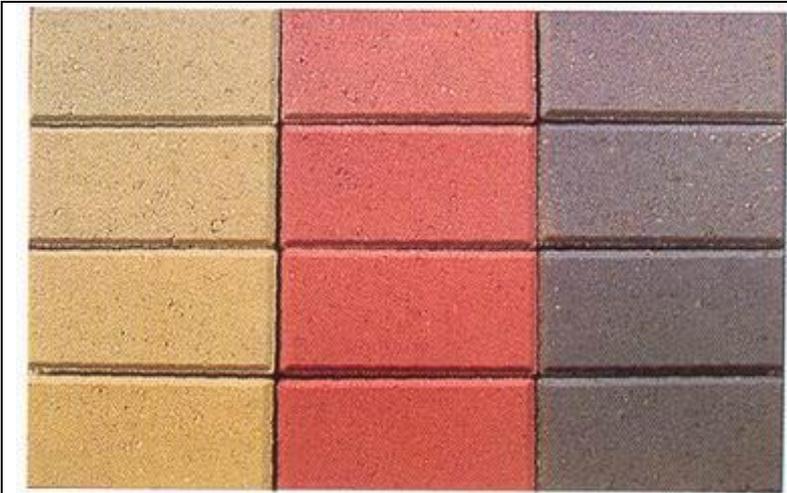
	2 %
	4 %
	6 %
	8 %

Рис. 4.1.2.2. Интенсивность окраски пескобетонов от содержания пигментов (S 313, S 110, S 723) в количестве 2 %, 4 %, 6 %, 8 % при равном содержании цемента.

Производитель Марка пигмента	Содержание белого пигмента TiO <sub>2</sub> (г на 1 г пигмента)					
	0	2,5	5	10	20	40
Россия, Челябинский ЛКЗ Марка Ж-2						
Россия, ООО "Ярпромцентр" Марка Ж-2						
Россия, Челябинский завод ЖБИ №1 Керновый на каолине						
Украина, Сумы, ОАО "Химпром" Марка Ж-2						
КНР, Шанхайский пигментный завод S 313						
КНР, JECO PIGMENTS CHINA Co. S 313						
КНР, Шанхайский пигментный завод S 960						
Узбекистан, Ташкентский ЛКЗ Марка Ж-2						
Чехия, PRECOLOR A.S. FEPREN Y 710						

Рис. 4.1.2.3 Накраски желтых железистоокисных пигментов в чистом тоне и разбелах

Производитель Марка пигмента	Содержание белого пигмента TiO <sub>2</sub> (г на 1 г пигмента)					
	0	2,5	5	10	20	40
Россия, Челябинский ЛКЗ						
Россия, Челябинск, ЗАО "Оксид"						
Россия, ООО "Ярпромцентр"						
Россия, Челябинский завод ЖБИ №1						
Россия, Челябинск, НИИ пигментных материалов						
Украина, Сумы, ОАО "Химпром" Марка К-2						
Украина, Сумы, ОАО "Химпром" Марка К-3						
Украина, Крым, ГАК "Титан" Марка К-4						
КНР, Шанхайский пигментный завод S 120						
КНР, Шанхайский пигментный завод S 130						
КНР, Шанхайский пигментный завод S 190						
Чехия, PRECOLOR A.S. FEPREN Y 710						

Рис. 4.1.2.4 Накраски красных железистоокисных пигментов в чистом тоне и разбелах

Производитель Марка пигмента	Содержание белого пигмента TiO <sub>2</sub> (г на 1 г пигмента)					
	0	2,5	5	10	20	40
Россия, Челябинск, НИИ пигментных материалов						
КНР, Шанхайский пигментный завод S 686 (868)						
КНР, Шанхайский пигментный завод S 686 (868)						
Чехия, PRECOLOR A.S. FERREN HM 470						

Рис. 4.1.2.5 Накраски коричневых железистоокисных пигментов в чистом тоне и разбелах

Производитель Марка пигмента	Содержание белого пигмента TiO <sub>2</sub> (г на 1 г пигмента)					
	0	2,5	5	10	20	40
Россия, Челябинск, НИИ пигментных материалов						
КНР, Шанхайский пигментный завод "Спецстройкопору" S 722						
КНР, Шанхайский пигментный завод "Дахуа" S 722						

Рис. 4.1.2.6 Накраски черных железистоокисных пигментов в чистом тоне и разбелах

Производитель Марка пигмента	Содержание белого пигмента TiO <sub>2</sub> (г на 1 г пигмента)					
	0	2,5	5	10	20	40
КНР, Шанхайский пигментный завод S 5605						

Рис. 4.1.2.7. Накраски зеленого смесового железистоокисного фталоцианинового пигмента в чистом тоне и разбелах

	Светлые добавки
	Темные добавки

Рис. 4.1.2.8 Влияние цвета добавок на окрашивание бетона

	Белый цемент
	Серый цемент

Рис. 4.1.2.9 Окрашивание бетона на белом и сером цементах неорганическими пигментами

Вышеперечисленные показатели качества пигментов являются основными для определения пригодности использования пигментов для окрашивания сухих строительных смесей и бетонов. Однако существует еще ряд дополнительных показателей качества, которыми нельзя пренебрегать.

Под светостойкостью понимается устойчивость пигмента к фотохимическому разрушению. Практически все пигменты под действием солнечного света обесцвечиваются (выцветают) в той или иной степени. Это особенно характерно для органических пигментов, способных переходить в бесцветную лейкофазу за счет фотохимических реакций окисления-восстановления.

Светостойкость железистоокисных пигментов достаточно велика.

Термостойкость – свойство пигмента сохранять свой цвет в определенном интервале температур, который устанавливается для каждого пигмента индивидуально. Этот показатель весьма важен, если пигмент будет использован для производства цветного силикатного кирпича при запаривании в автоклаве или бетона при тепловлажностной обработке.

Железистоокисные пигменты могут быть использованы до температуры 190°C при давлении 9 атм. Однако температура и объем воды оказывают влияние на размер кристаллов гидросиликатов кальция, образующихся в ходе взаимодействия цемента с водой.

При этом существует определенная закономерность: более высокие температуры твердения вызывают образование более мелких игольчатых кристаллов. Более сильное рассеивание света мелкими игольчатыми кристаллами приводит в свою очередь к тому, что оттенок этого бетона кажется более светлым, нежели оттенок такого же бетона, твердение которого происходило при более низкой температуре.

Постоянство цвета пигмента очень важно для производителей сухих строительных смесей и бетонов. Современные требования к технологии производства пигментов предусматривают применение автоматической системы управления цветом, что обеспечивает выпуск пигмента с гарантированным эталоном цвета.

Среди всех пигментов, присутствующих на отечественном рынке, постоянный эталонированный оттенок имеют лишь чешские и китайские пигменты. Цвет остальных пигментов может отличаться от партии к партии, что, несомненно, скажется на качестве сухой смеси.

Устойчивость пигментов в различных средах определяет области их применения. Железистоокисные пигменты стойки к действию разбавленных кислот (2%

HCl), вследствие чего могут применяться при окрашивании гипса, гипсовых смесей и искусственного мрамора на основе гипса.

Устойчивость железистых пигментов к действию разбавленных щелочей (1% NaOH) делает их пригодными для окрашивания сухих смесей и бетонов на основе портландцемента и извести.

Содержание водорастворимых примесей в пигменте должно быть минимальным, т.к. под действием воды (дождь, погружение в морскую или речную воду) пигмент вымывается из структуры цементного камня, вследствие чего готовое изделие или покрытие постепенно обесцвечивается и в результате полностью теряет свою окраску.

Миграционная стойкость пигмента характеризует его способность выделяться на поверхность цементного камня из его внутренних слоев. Процесс десорбции пигмента идет самопроизвольно, т.к. пигмент не связан химически с продуктами гидратации портландцемента. В результате процесса миграции на поверхности изделия или декоративного слоя образуется налет пигмента, который можно легко удалить.

Этот процесс может идти вплоть до полного удаления пигмента из материала, в результате чего он полностью теряет свои декоративные свойства. Этот показатель не нормирует ни один производитель пигментов, поэтому подбор качественного пигмента для закупки можно осуществить, лишь основываясь на опыте использования того или иного пигмента.

Для обеспечения грамотного окрашивания сухих строительных смесей и бетонов железистыми пигментами следует придерживаться следующих принципов:

- Точный контроль концентрации пигмента в сухой смеси обеспечит дозировка пигмента по весу, т.к. пигменты имеют различную плотность и насыпной вес, колеблющиеся в достаточно широких пределах.
- Необходимо соблюдать одинаковое время перемешивания, которое должно обеспечивать полную гомогенизацию и равномерную окраску смеси
- Для сохранения цвета смеси от партии к партии необходимо учитывать влияние цвета портландцемента, песка, а также различных добавок, используемых наряду с пигментами (см. рис. 8, стр. III).
- При окрашивании сухой смеси в светлые цвета необходимо использовать белый портландцемент, т.к. при применении рядового серого портландцемента цвет сухой смеси получается приглушенным (грязным), а добиться заданного тона

при окрашивании в желтый или зеленый цвета практически невозможно (см. рис. 9, стр.Ш).

- Устойчивый синий цвет с различными оттенками сухой строительной смеси или бетона можно получить только при использовании белого цемента и дорогостоящих неорганических пигментов: кобальтовых пигментов или кобальтово-алюминиевой шпинели, применяемых в керамической промышленности.
- Хорошее окрашивание продукта в голубой или зелёно-бирюзовый цвет можно получить на щёлоче- и атмосферостойких марках органических голубого и зелёного фталоцианиновых пигментов.

#### 4.1.3 Органические пигменты для строительной индустрии. Свойства. Области применения. Цены

Цветовой ассортимент синтетических неорганических пигментов, предлагаемых заводами-изготовителями, весьма невелик, а потребители стремятся разнообразить цветовую гамму своих продуктов, таких как, цветные строительные смеси, растворы и бетоны.

Цементную композицию можно окрасить путем смешения органических пигментов. Лучше ввести дополнительную технологическую операцию. Следует иметь в виду, что, смешивая пигменты между собой, мы получим равномерно окрашивающую смесь, только тогда, когда показатели плотности пигментов близки по своему значению. Но основная проблема при формировании цвета заключается в том, чтобы полученный путем смешения пигментов цвет был воспроизводимым, т.е. производитель всегда мог при повторном смешении получить желаемый оттенок. Без автоматического управления цветом с помощью дифрактометра диффузного рассеяния с такой задачей справиться невозможно.

Обычно, стабильный цвет удаётся обеспечить только в одной партии продукции, поэтому при окрашивании продукции на основе цемента необходимо предварительно усреднить окрашивающую добавку на всю партию.

Основными цветами, смешивая которые можно получить любой цвет, считают три – голубой, пурпурный и желтый. Но для формирования желаемого цвета необходимо использовать только их эталонные оттенки (рис. 4.1.3.1.).

Рис. 4.1.3.1 Накраски цветообразующих органических пигментов в разбеле с заменителем диоксида титана (слева) и с диоксидом титана (справа).

	белой однопигментной эмалью		однопигментной эмалью		однопигментной эмалью	
грамм	"Хризантема"	титана	"Хризантема"	титана	"Хризантема"	титана
0						
2,5						
5						
10						
20						
40						

пигменты	Диоксид титана	"Хризантема"
000	X	X
+007(095)113-42-66		

При смешении эталонных цветов в равных пропорциях можно получить черный цвет. Система цветоделения CMYK использует четыре цвета – голубой (CYAN), пурпурный (MAGENTA), желтый (YELLOW) и черный (BLACK) (рис. 4.1.3.2.).

- Основные цвета – голубой, пурпурный и желтый
- При смешивании их эталонных оттенков можно получить любой цвет
- При смешении этих трех цветов в равных пропорциях получится черный цвет
- CMYK – система цветоделения, использующая четыре базовых цвета:  
Cyan – голубой;  
Magenta – пурпурный;  
Yellow – желтый;  
black – черный

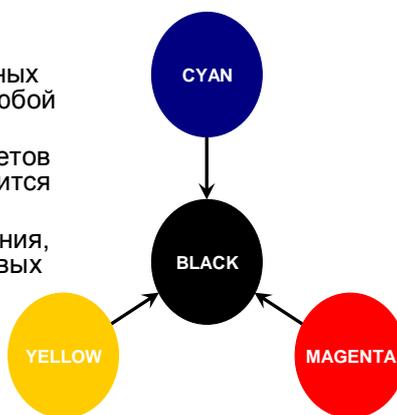


Рис. 4.1.3.2 Формирование цвета

Справочником, содержащим эталоны всех цветов, является PANTONE.

Каждому цвету PANTONE соответствует его самый близкий аналог, полученный смешением триадных цветов (голубого, пурпурного и желтого).

PANTONE предназначен для расчета рецептуры красящей добавки, получаемой путем физического смешения пигментов базовых цветов PANTONE (рис. 4.1.3.3).

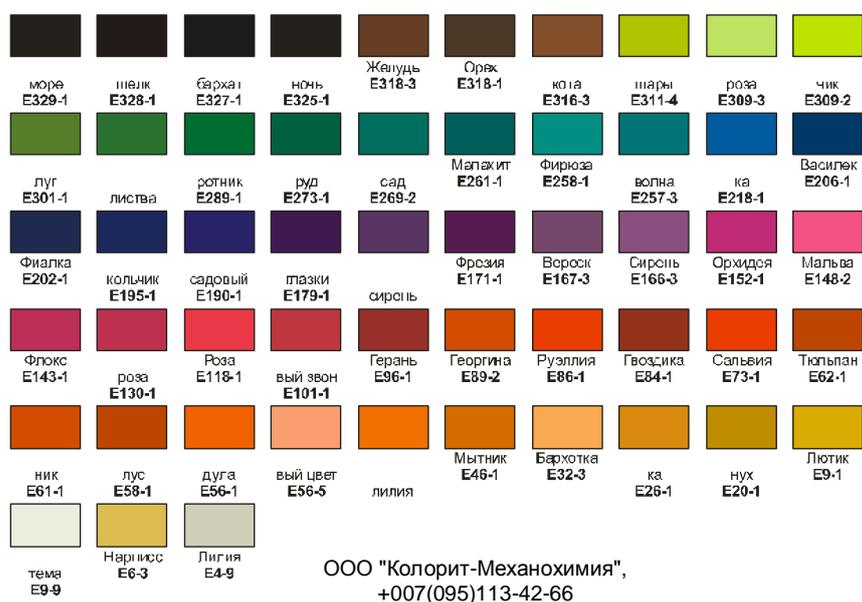


Рис. 4.1.3.3 Накраски пигментов, смешанных по Pantone «СМУК»

На рисунках 4.1.3.4; 4.1.3.5; 4.1.3.6 представлено компьютерное прочтение натуральных накрások органических пигментов различных производителей, поставляющих свою продукцию на российский рынок. Натуральные накрások пигментов в чистом тоне и в разбеле с диоксидом титана от 2,5 до 40 раз выполнены инженером Худорожковой В.А.

Все органические пигменты российского производства не обладают гарантированным эталоном цвета между партиями. Отклонение эталона цвета  $\Delta E$  превышает значение «единица».

Наилучшие результаты применения «качество – цена» показали органические пигменты, поставляемые с трех китайских заводов (Шанхайского, JECO PIGMENTS, WUXI XINGUANG, немецкого завода под маркой «Herman Ter Hell», заволжского химического завода голубой фталоцианиновый пигмент марки 2 «3» У.

Таким образом, для получения цветных цементов и ДССС любого цвета целесообразно использовать органические пигменты (голубой фталоцианиновый, красный 5С, жёлтый светопроочный) и черный железистоокисный в соответствии с европейским PANTONE «СМУК».

Неорганические цветные железистые пигменты не являются цветообразующими и не позволяют получить другие цвета и оттенки по Pantone «СМУК» путем смешивания.

Варьирование цветов за счет применения различных классов органических и неорганических пигментов путём их смешения даёт производителю широкие возможности.

При этом пигменты должны состоять из основного вещества и не должны содержать примеси, такие как свинец или цинк, способные оказывать влияние на время схватывания и нарастание прочности цемента.

Пигменты внешне должны быть в виде сухого мягкого порошка или в том виде, чтобы можно было легко привести их к такому состоянию растиранием при помощи мастерка без дополнительного помола. Сравнение цвета проводится на свежеприготовленной поверхности или через стеклянную пластинку.

Для получения различных оттенков цветного цемента в него может вводиться пигмент или смесь пигментов как большими, так и маленькими порциями.

Условно пигменты разделяются на «сильные», концентрированные, с высокой красящей способностью, например, органические, с критической объёмной пигментов в разбеле с заменителем концентрацией 10 %, и относительно «слабые», термостойкие, например, неорганические с критической объёмной концентрацией 25-27 % .

Если для получения нужного оттенка требуется более 10% отдельно взятого пигмента от массы цемента, рекомендуется применять меньшую порцию более «сильного» пигмента, т.к. большие порции пигмента снижают прочность цемента и цементной продукции на его основе за счет увеличения водопотребности.

Если необходимо получить цементную продукцию пастельного цвета, то обычно трудно распределить очень маленькие порции «сильного» пигмента и более удобно применять большую порцию пигмента с более низкой насыщенностью тона или «сильный» пигмент, предварительно смешанный с наполнителем или частью цемента. Для получения цветов цемента, отличных от цветов отдельно взятых пигментов, можно использовать два и более пигментов.

Однако необходимо соблюдать осторожность при выборе пигментов, чтобы удостовериться, что данные пигменты имеют приблизительно одинаковый доминирующий размер частиц.

При быстрых процессах смешивания, когда добавляется более чем один пигмент, для получения комбинированного цвета необходимо гораздо более долгое время для смешивания.

Предпочтительно смешивать пигменты разного цвета до получения однородного комбинированного цвета перед добавлением в цемент.

Считается, что пигмент, используемый в максимальных пропорциях, рекомендованных производителем, не оказывает существенного влияния на сроки схватывания портландцемента и нарастание прочности, если начало его схватывания наступает не ранее чем через 45 минут, а конец схватывания наступает не позднее 10 часов. Разница для двух значений времени схватывания между растворами без пигмента и с пигментом должна быть не более 30 минут, и средний предел прочности при сжатии раствора, содержащего пигмент, должен отличаться не более чем на 20% от среднего предела прочности при сжатии раствора без пигмента.

Введение пигментов в состав белого цемента для его окрашивания в различные цвета при помоле, значительно уменьшает механическую прочность цементного камня, но цветостойкость камня из декоративного цемента выше по сравнению с аналогичным камнем, изготовленным из механической смеси аналогичного состава цемента и пигмента.

Щёлочестойкие пигменты и красители для цементной продукции могут успешно применяться и в виде предварительно перетёртой водной пасты. Пигментная дисперсия состоит в этом случае из пигмента, соответствующего требованиям стандарта, и воды, предпочтительнее с добавлением поверхностно-активных веществ.

Производитель.	Колор индекс.	Содержание белого пигмента П10, (г на 1 г пигмента)					
		0	2,5	5	10	20	40
Резал <sup>®</sup>	Матр «А», Р. у. 3: П11С						
Резал <sup>®</sup>	2 «D», Pigment Easyellow 25Z», Р. у. ет, доллск.						
Резал <sup>®</sup>	Pigment yellow fast light, Р. у. 1: 1168С						
«Полетан ТетНел»	Pigment yellow fast light, Р. у. 1: 1168С						
ЕПР <sup>®</sup>	Pigment yellow fast light, Р. у. 1: 1168С						

Рис. 4.1.3.4 Накраски желтых органических пигментов в чистом тоне и разбелах

Производитель.	Цветной индекс.	Содержание белого пигмента ППО, (г на 1 г пигмента)					
		0	2,5	5	10	20	40
Эмбон	"Pigment Red 55" P.R. 55; 12477						
Эмбон	"Lack-Rubine SK", P.R. 57:1, № 15852:1						
«Lettman Tat Hall»	Пигмент ЛГ-200, красный F C.I. Name P.R. 49:1						
«Lettman Tat Hall»	C.I. Name Red 49:2						
ЛЬСОПИГМЕНТС	C.I. Name C.I. PR 170						
ЛЬСОПИГМЕНТС	C.I. Name C.I. PR 170						
КНП*	FastRose Red», Pigment Red 23»						
КНП*	"Pigment Red 146"						
ЛЬСОПИГМЕНТС	C.I. Name C.I. PR 2						
ЛЬСОПИГМЕНТС	C.I. Name C.I. PR 57:1						
КНП*	C.I. Name C.I. PR 57:1						
КНП*	«Fast Brilliant Red BBC», (Pigment Red 48: 2»						

Рис. 4.1.3.5 Накраски красных органических пигментов в чистом тоне и разбелах

Производитель.	Цветной индекс.	Содержание белого пигмента ППО, (г на 1 г пигмента)					
		0	2,5	5	10	20	40
Эмбон	Пигмент голубой фталоцианиновый 15:3						
Валенжак	ТУ 6-36-0501400-17-92						
Валенжак	Фталоцианиновый РВ 15						
«Lettman Tat Hall»	Пигмент голубой фталоцианиновый 15:3						
«Lettman Tat Hall»	Пигмент голубой фталоцианиновый 15:3						
«Lettman Tat Hall»	Пигмент голубой фталоцианиновый 15:1						
ЛЬСОПИГМЕНТС	Pigment Blue 15B 70:3 C.I. PB 15:3						
ЛЬСОПИГМЕНТС	Pigment Blue 15B 75:3 C.I. PB 15:1						
ЛЬСОПИГМЕНТС	Pigment Blue 15B 74 C.I. PB 15:2						
ЛЬСОПИГМЕНТС	Pigment Blue 15B BGSK C.I. PB 15:3						
КНП*	«WUXI XINGLANG» Pigment Blue 4332 C.I. PB 15:3						

Рис. 4.1.3.6 Накраски голубых фталоцианиновых органических пигментов в чистом тоне и разбелах

Правила окрашивания композиции:

- Точный контроль концентрации пигмента, дозировка пигмента по весу.
- Контроль совместимости пигмента с другими компонентами композиции по водородному индексу – рН.
- Использование в качестве цветоносителей только щёлочестойких и светостойких пигментов.

- Контроль технологических параметров. Необходимо соблюдать одинаковое время перемешивания, которое должно обеспечивать полную гомогенизацию рабочей смеси.
- Контроль цвета сырьевых компонентов: портландцемента, песка, а также различных добавок, используемых наряду с пигментами.
- Корректировка рецептур для сохранения цвета отделочной композиции от партии к партии.
- Использование белого портландцемента при окрашивании отделочных композиций в светлые цвета.
- При применении рядового серого портландцемента цвет получается «грязным», а добиться заданного тона при окрашивании в желтый или зеленый цвета практически невозможно.
- Использование серого портландцемента при окрашивании отделочных композиций в заданные цвета с предварительным разбеливанием.
- Для разбеливания можно применять белый портландцемент, гашёную известь и белые наполнители (не более 10%) и белый пигмент (диоксид титана рутильной формы для наружных работ).
- При использовании пигментной дисперсии для изготовления цветной цементной продукции необходимо внимательно следить за содержанием воды там, где это является важным фактором. Важно удостовериться, что поверхностно - активные вещества и другие добавки не повлияют существенно на свойства конечной продукции.

#### 4.1.4. КОНЦЕПЦИЯ

создания собственного производства цветных портландцементов

4.1.4.1. Состояние вопроса. Характеристика рынка потребления цветных цемента и условий его развития.

Производство цветных цемента является малотоннажной отраслью цементной индустрии. Развитие производства цветных цемента определяется мелкооптовым рынком потребления. Развитие рынка сдерживается тем, что цветной цемент производят в соответствии с эталонами, согласованными с заказчиками. При оценке цвета цемента в течение длительного времени (год и более), партия от партии отличается по оттенку. Отсутствие аппаратного оптического контроля производства цветного портландцемента с системой управления цветом не позволяет обеспечить

повторяемость цвета цемента и наладить серийное производство высококачественного эталонированного цветного цемента. В результате, крупные домостроительные комбинаты и строительные управления не имеют возможности применить на заводском конвейере цветной цемент для финишной цветной штукатурной отделки элементов и панелей для крупнопанельного домостроения, а также фасадов зданий, возводимых в скользящей опалубке, хотя экономические показатели такой отделки лучше традиционной в два и более раз.

Индустриализация отделочных работ в сборном домостроении с применением белых и цветных цементов имеет весомые преимущества по техническим характеристикам. Она позволяет использовать однотипные технологические процессы и оборудование и получать более долговечные декоративные отделки, улучшать внешний вид зданий и сооружений. Производство в заводских условиях железобетонных конструкций и изделий с отделкой декоративным раствором или бетоном на цветном цементе обеспечивает высокую долговечность декоративного слоя за счет идентичных деформаций усадки и набухания с основным слоем и по сравнению с известными отделочными материалами является наиболее экономичным.

Оценивая перспективы использования цветных цементов для отделки зданий, возводимых индустриальными методами литья в скользящей опалубке, следует отметить, что главнейшей областью их применения является нанесение на поверхность относительно толстых фактурных слоев из декоративного бетона поверх многослойной теплоизоляционной системы. При этом их долговечность превышает аналогичные отделочные слои на основе полимерных связующих, например, акрилатных.

Проблема периодического восстановления фасадов стоит особенно остро при современной тенденции к увеличению этажности зданий. В этих условиях достаточно оправдывает себя и может найти широкое применение только высококачественная отделка, рассчитанная на многие годы службы. Использование бетонных фактур на цветных цементах позволяет достигнуть не только разнообразия в цветовом решении фасадов, но и имитировать другие более "благородные" фактуры, например, облицовки естественным камнем и керамикой.

В крупнопанельном отечественном строительстве отделка цветным бетоном впервые использовалась в 1948 году на строительстве каркасно-панельных жилых домов (1). Применением в составе бетонов цветных цементов и заполнителей можно достичь высокого декоративного эффекта. Такой цветной бетон наносится в виде

фактурного слоя на поверхность панелей или других изделий в процессе их формирования и в результате совместной вибрации прочно связывается с основанием (2).

За рубежом отделочный бетон применяется для отделки сборных зданий в виде лицевого слоя, наносимого на блоки и панели в процессе их изготовления (Чехия). В Голландии цветные бетоны используются для изготовления декоративных камней и облицовочных плит.

В США применяются как отдельные облицовочные камни, так и заводская отделка панелей и блоков. В Англии цветные бетоны широко применяются как для изготовления облицовочных плит, так и для офактуривания крупноразмерных элементов зданий. Во Франции превалирует способ отделки стеновых панелей. Обобщая опыт зарубежного строительства, можно отметить, что во всех странах в основном применяются мелкие облицовочные изделия. При изготовлении крупных элементов используются ручные методы отделки. В условиях индустриального домостроения, характеризующегося значительно большими объемами работ, используются механические методы отделки.

Помимо способов отделки изделий слоем декоративного бетона, цветные цементы могут быть использованы для других видов декоративных покрытий, например, цементной плиткой типа керамической. Она не требует специального промежуточного слоя для крепления. Изготавливаются плитки прессованием или литьем (3).

Для поверхностной отделки эффективно применение тонкослойных декоративно-защитных покрытий на основе цветных коллоидных цементных растворов. Имеются многие исследования и значительные достижения в этой области как в нашей стране, так и за рубежом (4,5). В условиях отсутствия стабильного отечественного производства финишных декоративных отделочных смесей применение цветных коллоидных цементных растворов для отделки фасадов зданий сдерживается потому, что импортные фасадные краски вытеснили малярные штукатурки, чему способствовали архитектурные проекты отделки фасадов фасадными красками. Решение вышеизложенных вопросов представляет несомненный интерес.

Из рассмотрения специальной литературы (6-8) можно убедиться, что готовых рецептов цветовых решений в отделке фасадов не существует. Для массового использования декоративных бетонов в отделке нужны отечественные цветные цементы, обладающие при невысокой стоимости широкой цветовой палитрой и необходимой цветоустойчивостью. Способ отделки зданий декоративными бетонами

обладает значительными преимуществами, что обусловлено, с одной стороны, его индустриальностью, долговечностью и экономичностью, а с другой - огромной ролью цвета в архитектуре, особенно в условиях современного домостроения. Чтобы данный вид отделки стал конкурентоспособным, необходимо повысить его декоративные возможности, что можно достигнуть за счет расширения эталонированной цветовой гаммы цементов, обладающих устойчивостью окраски, рационального выбора заполнителей - их вида, зернового состава, способа вскрытия поверхности бетона, управления цветом бетонов, то есть подбором их составов по заданным цветовым характеристикам.

Согласно публикациям (1-8) в настоящее время получение цветных цементов осуществляется путем совместного помола белого или общестроительного портландцемента с цветными пигментами.

Способы получения цветных цементов из цветного клинкера, полученного путем обжига сырьевых шихт, содержащих оксиды некоторых металлов или их соединений, которые вызывают окрашивание клинкера в процессе обжига, окрашивание цветного клинкера в процессе его охлаждения водными растворами солей, а также совместный помол окрашенных клинкеров с пигментами не нашли своего промышленного применения.

Мною разработан новый способ получения и составы цветных портландцементов. Способ получения цветного портландцемента защищен патентом РФ на изобретение № 2094403 с приоритетом от 9 декабря 1996г, прошел полное опытно-промышленное внедрение на производственных мощностях ОАО «Щуровский цемент» в городе Коломна Московской области. Предложенный способ получения цветного цемента заключается в том, что гомогенная смесь портландцемента, щелочестойких пигментов и добавок различного назначения подвергается механоактивации с измельчением при ускорении превышающем 9,8 g. Повторная механоактивация с измельчением полученных портландцементов цветных М-400 с суперпластификатором нафталинового ряда – С-3 позволяет получить цветные цементы М-500, не имеющие аналогов в мире, с уникальными свойствами: портландцементы цветные с пластифицирующей добавкой обладают литьевыми свойствами, имеют низкую водопотребность 17-18%, что позволяет получать мелкопористую (как у фарфора) структуру цементного камня на их основе, препятствующую миграции растворов солей и извести на поверхность и образованию высолов. Кроме того, в мелких порах такого камня вода замерзает при  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Полученные цветные цементы обладают высокими техническими свойствами. Они не подвержены выцветанию, высолообразованию цементного камня, обладают высокой морозо-, атмосферо-, коррозионной стойкостью. Стоимость товара не превышает стоимость известных цветных портландцементов промышленного производства.

За организацию производства механоактивированных цветных цементов и пигментов для их окрашивания Щуровский цементный завод награжден золотой медалью Губернатора Московской области на выставке «70 лет Московской области».

#### 4.1.4.2. Выбор пигментов для окрашивания цементов

Выбор пигментов для окрашивания цементов определяется свойствами пигмента и цемента, характером их взаимодействия, а также параметрами переработки и условиями эксплуатации изделий из цветных цементов. Рассмотрим критерии выбора пигментов для окрашивания цементов с трех позиций: оценка потребительских свойств пигментов (цвет, экономичность, цветоустойчивость), оценка технологических свойств пигментов (термостойкость при пропаривании, диспергируемость, химическая стойкость, характер взаимодействия системы «пигмент – цемент»), оценка свойств окрашенного цемента (равномерность окрашивания цемента, интенсивность цвета, миграционная стойкость, светостойкость, атмосферостойкость).

Пигменты, помимо щелочестойкости, водостойкости и светостойкости, должны обладать удовлетворительными показателями по влиянию на сроки схватывания вяжущего и на равномерность изменения объема, а также не вызывать уменьшения прочности и обеспечивать окрашивание главным образом продуктов гидратации (3). Для получения окраски ярких чистых тонов нередко необходимо сравнительно большое количество красящего вещества. При малых количествах вводимого пигмента возникают трудности при получении однородного цветного вяжущего материала.

Пигменты для получения цветных цементов подразделяются на синтетические минеральные, природные минеральные, красковые руды и органические. По ГОСТ 15825 допускается вводить в белый цемент не более 15% минерального синтетического или природного пигмента. Органические пигменты должны вводиться в количестве не более 0,5% от массы цемента.

Требования британского стандарта на пигменты для портландцемента и продукцию из портландцемента BS 1014 носят прогрессивный характер, предоставляя производителю широкие возможности варьирования цвета за счет применения различных классов органических и неорганических пигментов и их смесей. Согласно

BS 1014 (21) пигменты должны состоять из основного вещества и не должны содержать примеси, такие как свинец или цинк, способные оказывать влияние на время схватывания и нарастание прочности цемента. Пигменты внешне должны быть в виде сухого мягкого порошка или в том виде, чтобы можно было легко привести их к такому состоянию растиранием при помощи мастерка без дополнительного помола. Сравнение цвета проводится на свежеприготовленной поверхности или через стеклянную пластинку.

Для получения различных оттенков цветного цемента в него может вводиться пигмент или смесь пигментов как большими, так и маленькими порциями. Условно пигменты разделяются на «сильные», концентрированные с высокой красящей способностью и «слабые». Если для получения нужного оттенка требуется более 10% отдельно взятого пигмента от массы цемента, рекомендуется применять меньшую порцию более «сильного» пигмента, т.к. большие порции пигмента снижают прочность цемента и цементной продукции на его основе за счет увеличения водопотребности. Если необходимо получить цементную продукцию пастельного цвета, то обычно трудно распределить очень маленькие порции «сильного» пигмента и более удобно применять большую порцию пигмента с более низкой насыщенностью тона или «сильный» пигмент, предварительно смешанный с наполнителем или частью цемента. Для получения цветов цемента, отличных от цветов отдельно взятых пигментов, можно использовать два и более пигментов. Однако, необходимо соблюдать осторожность при выборе пигментов, чтобы удостовериться, что данные пигменты имеют приблизительно одинаковый доминирующий размер частиц. При быстрых процессах смешивания, когда добавляется более чем один пигмент, для получения комбинированного цвета необходимо гораздо более долгое время для смешивания. Предпочтительно смешивать пигменты разного цвета до получения однородного комбинированного цвета перед добавлением в цемент.

Считается, что пигмент, используемый в максимальных пропорциях, рекомендованных производителем, не оказывает существенного влияния на сроки схватывания цветного портландцемента и нарастание прочности, если начало его схватывания наступает не ранее чем через 45 минут, а конец схватывания наступает не позднее 10 часов. Разница для двух значений времени схватывания между растворами без пигмента и с пигментом должна быть не более 30 минут, и средний предел

прочности при сжатии раствора, содержащего пигмент, должен отличаться не более чем на 20% от среднего предела прочности при сжатии раствора без пигмента.

Введение пигментов в состав белого цемента для его окрашивания в различные цвета при помоле, значительно уменьшает механическую прочность цементного камня, но цветостойкость камня из декоративного цемента выше по сравнению с аналогичным камнем, изготовленным из механической смеси аналогичного состава цемента и пигмента.

Пигменты и красители для бетонной продукции могут успешно применяться и в виде водной пасты (рис. 4.1.4.1 - 4.1.4.4). Пигментная дисперсия состоит в этом случае из пигмента, соответствующего требованиям стандарта, и воды, возможно с добавлением поверхностно-активных веществ. При использовании пигментной дисперсии для изготовления цветной цементной продукции необходимо внимательно следить за содержанием воды там, где это является важным фактором. Важно удостовериться, что поверхностно - активные вещества и другие добавки не повлияют существенно на свойства конечной продукции.



Рис. 4.1.4.1 Образцы бетона из серого и белого (нижний ряд) портландцементов, окрашенные колеровочными пастами PRECOLOR



Рис. 4.1.4.2 Образцы бетона из серого и белого (нижний ряд) портландцементов, окрашенные колеровочными пастами PRECOLOR



Рис. 4.1.4.3. Образцы бетона из серого и белого (нижний ряд) портландцементов, окрашенные колеровочными пастами PRECOLOR

<b>Liquid Pigments FEPREN L</b>															
<b>Liquid Pigments FEPREN L - Typical Qualitative Parameters</b>															
	<b>Reds</b>			<b>Blacks</b>		<b>Browns</b>			<b>Yellow</b>	<b>Orange</b>	<b>Greens</b>		<b>Blues</b>		<b>White</b>
	TP100	TP200	TP303	B610	B650	SHD416	SHD430	THD450	Y710	OG980	G820	G830	LB1	LB2	TiO <sub>2</sub> -SL
<b>Dry Matter Content [%]</b>	59-61	59-61	59-61	48-52	43-45	59-61	59-61	58-61	44-46	47-49	64-66	61-63	59-61	53-56	64-66
<b>Density [kg/m<sup>3</sup>]</b>	1850-1950	1850-1950	1850-1950	1600-1700	1150-1250	1800-1950	1800-1900	1740-1860	1450-1550	1550-1650	2000-2100	1850-1950	1900-2000	1750-1850	1930-2010
<b>pH of the Slurry</b>	7.5-9.0	7.5-9.0	7.5-9.0	7.0-10.0	7.5-9.0	7.5-9.0	7.0-10.0	7.5-9.0	7.0-10.0	7.0-10.0	7.0-9.0	7.0-9.0	7.0-9.5	7.0-9.5	8.0-10.0
<b>Viscosity max. [s] Ford Crucible</b>	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	75
<b>Residue on Sieve max. [%]</b>	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
<b>Colouring Power vs. Standard [%]</b>	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5
<b>Stability min. [months]</b>	6	6	6	6	6	6	6	6	4	4	6	5	6	5	4

Рис. 4.1.4.4. Технические характеристики колеровочных паст PRECOLOR

#### 4.1.4.3. Потребительские характеристики цветных цементов

Рассмотрим потребительские характеристики цветных цементов, получаемых различными способами. Известно, что нормативно-техническая документация, такая как, государственные стандарты, отраслевые, ведомственные и другие технические условия (стандарты предприятия) отражают действительный уровень развития техники и технологии. Анализ данных сборника стандартов стран мира на цементы, издаваемого Европейской цементной ассоциацией, позволил установить наличие государственных стандартов на цветные цементы в трех странах: Россия, Болгария, Венгрия. Известно, что многие страны мира производят цветные цементы по отраслевым или фирменным стандартам, стандартизуя требования к пигментам для цементов, как например, Великобритания (BS 1014). Карта технического уровня цветных цементов в сравнении с патентной продукцией приведена в таблице 4.1.4.3.1.

Анализируя значения базовой номенклатуры показателей качества цветных цементов по стандартам стран, следует отметить следующее:

- Цветные цементы имеют те же **классификационные признаки** и терминологию, что и общестроительные, отличаются от последних только декоративными свойствами.
- **Вещественный состав** цветных цементов варьируется в широких пределах: государственный стандарт России предусматривает содержание портландцементного клинкера не менее 80%, стандарты Болгарии и Венгрии - не менее 60%, патент – не менее 60%, т.е. предусматривается более широкое применение активных и инертных минеральных добавок с рациональным использованием активности портландцементного клинкера за счет тонкого измельчения цемента.
- Стандарты стран нормируют **тонкость помола** цемента, контролируемую по удельной поверхности методом Блейна. Значение удельной поверхности колеблется в пределах от 250 до 260 м<sup>2</sup>/кг. ГОСТ РФ не предъявляет требований к удельной поверхности, нормируя остаток на сите N 008, который не дает полной характеристики гранулометрического состава цемента. Механоактивированный цветной цемент имеет удельную поверхность от 600 до 900 м<sup>2</sup>/кг по методу адсорбции аргона и превышает требования государственного стандарта ГОСТ 15825 по тонкости помола (проход через сито № 008 от 96 до 98,5%).
- Применение цветных цементов в качестве отделочного материала диктует необходимость нормирования его **прочности в ранние сроки**

1, 3 и 7 суток, а не в 28 суток. ГОСТ РФ не нормирует прочность цветного портландцемента в ранние сроки, напротив, стандарты стран нормируют.

По кинетике набора прочности механоактивированный цветной цемент превышает рядовые показатели. В трехсуточном возрасте при нормальном твердении он имеет прочность при сжатии 57-78%, а при изгибе – 70-84% от марочной прочности, т.е. имеет отпускную прочность.

- **Белизна портландцементного клинкера и добавок** для цветного портландцемента нормирована только в ГОСТ РФ, стандарты Болгарии и Венгрии не стандартизируют этот показатель, а требуют соответствия цвета цветных цементов утвержденным эталонам.

- **Цветовая гамма** цветных цементов во всех рассмотренных странах ограничена узким кругом применяемых красящих добавок. Механоактивированные цветные цементы отличается широкая цветовая гамма непривычно ярких и чистых оттенков. Окрашенные гидросиликаты проявляют высокую стойкость к одновременному атмосферному воздействию тепла, влаги и солнечного света.

- **Методы испытаний** цветных цементов не гармонизированы по странам: Государственный стандарт ГОСТ 10178 на портландцемент и шлакопортландцемент предусматривает применение Европейских норм на методы испытания прочности цементов, что соответственно надлежит сделать и для цветных цементов. Однако, в условиях спада производства декоративных цементов в России и отсутствия серийного производства цветных цементов, прогрессирующего удорожания топливно - энергетических ресурсов, нецелесообразно вести переоснащение заводских лабораторий новым оборудованием.

О механизме связывания воды при гидратации цветных цементов имеются различные точки зрения, однако все они сходятся на том, что основную роль играет силовое поле притяжения вблизи поверхности минеральных частиц. Согласно В.Н. Юнгу формирование коагуляционной структуры цементного геля сопровождается сжатием (контракцией) его объема. Это явление возникает через 10 - 15 минут после затворения цемента водой и достигает своего максимума в стадии завершения коагуляционного структурообразования и затем экспоненциально убывает в процессе формирования и упрочнения кристаллогидратной структуры цементного камня (микробетона).

Механизм контракции цементного геля обусловлен следующими физико-химическими процессами: достижением полного смачивания частиц и выделением

## ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНАЛОГОВ ЦВЕТНОГО ЦЕМЕНТА

Таблица 4.1.4.3.1.

Наименование показателя	Ед. изм.	Принятые нормативные требования		
		Россия ГОСТ 15825/ патент	Болгария БДС 12017	Венгрия MSZ 4702/5 <sup>2)</sup>
1	2	3	4	5
1. По вещественному составу*)				
1.1. Вид используемого портланд-цементного клинкера		для цементов всей цветовой гаммы	для цементов всей цветовой гаммы	для цементов всей цветовой гаммы
белый		не применяется	нет данных	то же
цветной		для цементов желто-красной гаммы и коричневого цвета	не применяется	не применяется
рядовой отбеленный		для цемента черного цвета	не применяется	не применяется
рядовой				
1.2. Содержание портландцементного клинкера, не менее				
1.2.1. цветной портландцемент	%	80/*)	80	80
1.2.2. цветной цемент	%	не нормируется/60	60	60
1.3. Содержание красящих добавок, не более	%	15/10	15	15
1.3.1 Содержание органического пигмента, не более	%	0,5/*)	не нормируется	не нормируется
1.4. Содержание минеральных добавок, не более	%	6/40	20 в сумме с красящей добавкой	20 в сумме с красящей добавкой
1.5. Содержание специальных добавок, не более	%	2/*)	не нормируется	не нормируется
1.6. Содержание пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок, не более	%	0,3/2,0	не нормируется	не нормируется
2. Классификация цементов по цвету		красный, желтый, зеленый, голубой, розовый, коричневый и черный/белый	красный, желтый, зеленый, голубой, розовый, коричневый и черный	красный, желтый, зеленый, голубой, розовый, коричневый и черный

1	2	3	4	5	
3. По физико-механическим свойствам					
3.1. По механической прочности					
не менее					
	МПа	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб
марка 25					
7 суток		не нормируется		12	2
28 суток		не нормируется		25	4
марка 35					
1 сутки		не нормируется		не нормируется	12
3 суток		не нормируется/70% от марки		14	3
7 суток		не нормируется		не нормируется	18
28 суток		не нормируется		35	5,5
марка 300					
3 суток**)	16,2 (165)	2,95 (30)			
28 суток	29,4 (300)	4,40 (45)	не нормируется		не нормируется
марка 400					
3 суток**)	22,6 (220)	3,44 (35)			
28 суток	39,2 (400)	5,40 (55)	не нормируется		не нормируется
марка 500					
3 суток**)	27,5 (280)	3,93 (40)			
28 суток	49,0 (500)	5,90 (60)	не нормируется		не нормируется
3.2. По срокам схватывания,					
начало, не ранее	час-мин	0 - 45/0-30***)	0 - 45		0 - 60
конец, не позднее	час-мин	12 - 00/4-00***)	12 - 00		12 - 00
3.3. По тонкости помола					
остаток на сите 008,					
не более	%	10/4	15		не нормируется
удельная поверхность					
по Влейну, не менее	м <sup>2</sup> /кг	не нормируется	не нормируется		250 3) 260 4)
4. По химическому составу					
4.1. Коэффициент насыщения					
(КН) клинкера, не менее		не нормируется	не нормируется		0,85
4.2. Содержание оксида магния					
(MgO) в клинкере, не более	%	5/*)	5		5
4.3. Содержание свободного					
оксида кальция (CaO своб.),					
не более	%	1,5/*)	не нормируется		не нормируется

	2	3	4	5
4.4. Содержание ангидрида серной кислоты (SO <sub>3</sub> ) в цементе, не более	%	3, 5/*)	3, 5/*)	не нормируется
5. Белизна исходных материалов, менее	% абс.шк.			
5.1. Белый портландцементный клинкер				
5.2. Отбеленный рядовой портландцементный клинкер		68	не нормируется	не нормируется
5.3. Активные минеральные добавки		40 68 5) 40 6)	не нормируется не нормируется не нормируется	не нормируется не нормируется не нормируется
6. Номенклатура красящих добавок		Железная красковая гематитовая руда, желтый железистый окисный пигмент, голубой и зеленый фталоцианиновый пигмент, пероксид/желтый светопрозрачный, красный 5С, красный, коричневый, черный, зеленый ж/о пигм.	нет данных	Неорганические и органические синтетические пигменты и природные красочные руды (марганцевая руда, охра, мумия)
7. По декоративным характеристикам цементов				
7.1. Оценка цветовых характеристик цементов		Визуальное сравнение с эталоном (цемент или цементная покраска) / дифрактометр диффузного рассеяния (цемент)	нет данных	Визуальное сравнение с эталоном
7.2. Нормативные требования к декоративным свойствам цементов		Цемент должен быть однородным по цвету и сохранять свой цвет при тепловлажностной обработке и воздействию ультрафиолетовых лучей/*)	нет данных	нет данных

Примечание: 1) Испытание механической прочности при использовании однофракционного песка.  
 2) Испытание механической прочности при использовании полифракционного песка.  
 3) Для марки 25. 4) Для марки 35. 5) При производстве зеленого, голубого и розового цементов.  
 6) При производстве цементов желто-красной гаммы, коричневого и черного.  
 \*) Патент соответствует требованиям ГОСТ 15825.  
 \*\*) По патенту № 2094403    \*\*\*) Для портландцемента цветного с пластифицирующей добавкой, литьевого

(вытеснением) с их поверхности адсорбированного воздуха; сорбцией воды поверхностью и наружными порами смачиваемых частиц, сопровождающейся более плотной упаковкой ориентированных молекул пленочной воды; образованием ионной среды вокруг частиц цемента (в результате поверхностного растворения составляющих минералов), ведущим к увеличению количества связанной воды; изменением плотности частиц цемента и "воды" при образовании кристаллогидратов. Из приведенного видно, что при затворении цемента водой возникают сложные физико-химические явления, сопутствующие процессу образования связанной структуры цементного геля. Интенсивность протекания процесса и прочность структурных связей определяются многими факторами, зависящими от минералогического состава цемента, наличия в нем разного рода добавок (присадок), способов приготовления и уплотнения цементного геля.

Качество декоративных портландцементов, выпускаемых в настоящее время промышленностью, еще не отвечает высоким требованиям, которые представляет к ним строительная индустрия.

Цветным цементам свойственна склонность к усадочным явлениям, что вызывает необходимость изготовления растворов и бетонов на качественных заполнителях при относительно меньших удельных расходах цемента. Возникновение в процессе твердения усадочных деформаций и микротрещин, через которые происходит миграция гидроксида кальция на поверхность и последующая карбонизация, способствует течению процесса высолообразования. Высолообразование цементного камня из портландцемента - процесс диффузионный, определяется не содержанием в цементе водорастворимых солей и извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а плотностью цементного камня. Цветные шлакопортландцементы не дают высолов, однако, их производство ограничено наличием отбеленных промышленных шлаков. Установлена взаимосвязь процесса высолообразования с условиями гидратации цемента. Выявлено, что повышение влажности и температуры свыше  $40^\circ\text{C}$  среды твердения усиливает высолообразование. Наибольшее количество высолов образуется в первую неделю твердения декоративного цемента. Минералогический состав клинкера оказывает определенное влияние на процесс высолообразования. Увеличение в цементном клинкере содержания  $\text{C}_2\text{S}$  ( $\text{KH} < 0,85$  при  $n = 3,6$ ) или  $\text{C}_3\text{S}$  ( $\text{KH} = 0,90$  при  $n < 2,5$ ) способствует снижению высолообразования. Еще большее снижение высолообразования достигается при повышении плотности цементного камня с увеличением содержания силикатов ( $n > 3,6$  при  $\text{KH} = 0,90$ ).

Исследованием диффузии гидроксида кальция с помощью метода меченных атомов установлено, что процесс высолообразования определяется способностью гидроксида кальция перемещаться в цементном камне, ее же количество играет меньшую роль. В связи

с этим эффективным является способ снижения высолообразования за счет уменьшения подвижности гидроксида кальция, что достигается введением в цемент кремний содержащих добавок. Снижает высолообразование уплотнение цементного камня. Уменьшение макропористости на 2 - 3% снижает высолообразование на 35 - 50%.

Эффективность гидравлических добавок обусловлена не только их активностью, но и влиянием на плотность цементного камня.

Введение кремнийорганических соединений типа полиорганосилоксановых жидкостей при помолке клинкера белого портландцемента, интенсифицируя этот процесс на 10-25%, позволяет получить цемент повышенной высолостойкости, гидрофобности и механической прочности. С уменьшением длины цепи органического радикала наблюдается некоторое повышение эффективности действия за счет лучшей адсорбции на цементных частицах. Комплексная добавка ускоряет процесс твердения цементного камня, повышает его плотность и способствует образованию гидроксида кальция в активном аморфном состоянии, что и повышает высолостойкость цемента. Повышается также морозостойкость и механическая прочность цементного камня на 10 - 20%, снижается пористость на 3% и его гидрофобность, уменьшается водопоглощение вдвое. С введением пигментов снижается плотность цементного камня и усиливается процесс высолообразования, в виде белых налетов, которые видны на цветной поверхности.

В настоящее время предложено много способов и приемов снижения высолообразования (уменьшение водоцементного отношения, правильный подбор исходных материалов, использование чистых материалов, хорошее перемешивание составляющих, соблюдение условий твердения). Тоско К., Сиро И., Ваки Д. проводя исследования по предотвращению высолообразования цветных цементов, установили, что для ликвидации высолообразования следует ввести в состав цемента акрилат кальция и мальтозную кислоту. Эти вещества, находясь в жидкой фазе цементного раствора, вступают в реакцию с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ , образуют нерастворимые соли, в результате чего уплотняется структура, уменьшается испарение воды, что способствует предотвращению выцветания камня. Рабой Р., Конлон К. и П.Хамель изучили выцветы на поверхности двух бетонов - плотного и пористого, изготовленных на окрашенных цементах. Авторами показано, что незначительные выцветы дают бетоны на пуццолановых цементах и совсем не дают шлаковые. Для предотвращения выцветов ими предлагается избегать избытка воды затворения и конденсации ее на поверхности изделия. И.Ф.Пономарев, П.Г.Гайджуров, А.П.Зубехин и др., занимаясь разработкой методов повышения цветостойкости декоративных цементов, установили, что процесс высолообразования, происходящий за счет

молекулярной диффузии, описываемой уравнениями Фика, может быть устранен за счет ввода в цемент одновременно активных добавок и поливинилацетатной эмульсии.

В настоящее время, в европейской части Российской Федерации только ООО «Цемдекор» (город Подольск Московской области) производит в промышленных объемах цветные цементы голубого, красного, желтого, зеленого, коричневого и черного цветов при этом, их усредненная цена за тонну с 1995 по 2006 гг. возросла в 4,5 раза.

В России рынок потребления цветных цементов не сформирован в связи с отсутствием предложения от производителя качественного цветного цемента. Декоративный бетон получают из смесей, окрашенных пигментами или колеровочными пастами, хотя из рассмотренных выше данных, очевидно то, что применение цветных цементов является значительно эффективнее.

Постановка на собственное производство нового вида цветных механоактивированных портландцементов позволит создать серийное производство цветного эталонированного портландцемента, создать универсальный полупродукт для развития смежных отраслей и сформировать отечественный рынок потребления цветных цементов.

В долгосрочной перспективе необходимо формирование конкурентных производств цветных цементов на основе лицензионных наукоемких технологий, способных удерживать конъюнктурный отбор товара на внутреннем и внешнем рынках в условиях открытой конкуренции.

## Литература к разделу 4.1.4

- | Авторы   | Наименование источника   |
|--|--|
| 1. Боженев П.И.,<br>Холопова Л.И.                        | Цветные цементы и их применение в строительстве.<br>Л., Стройиздат, (Ленинград. отделение), 1968.  |
| 2. Зайцева Г.М.  | Исследование возможностей управления цветом<br>отделочных бетонов из цветных клинкерных цементов.<br>Автореф. дисс. канд. техн. наук. (05.484) Л., 1969.   |
| 3. Перцовский В.И.                                       | Разработка тонкослойных декоративно-защитных покрытий и<br>исследование их эксплуатационных качеств для отделки<br>фасадов жилых домов.<br>Автореферат дисс. канд. техн. наук (05.489). М., 1972.    |
| 4. Атакузиев Т.А.,<br>Кузнецова Т.В.<br>Искандарова М.И. | Цветные цементы по малоэнергоёмкой технологии:<br>Ташк. политехн. ин-т им Абу Райхана Боуни. Таш-<br>кент: Фан., 1988.-100 с., (1) с.: ил.; 20 см.   |
| 5. Теореану И.   | Химия белых и цветных цементов. Основной доклад<br>М., 1974. 40 с. УІ Междунар. конгресс по химии цемента.<br>Москва, сент. 1974. (Докл. 7). Библиогр.: с. 33-41.                                    |
| 6. Боженев П.И.,<br>Холопова Л.И.                        | Цветные клинкерные цементы. М., 1974. 11 с.<br>УІ Междун. конгресс по химии цемента. Москва, сент. 1974.<br>Доп. докл. Разд. III.III-8 (185). Библиогр. : с. 7-8.                                    |
| 7.   | Фазовый состав, структура и свойства декоративных<br>цементов. М., 1974. 7 с. УІ Междун. конгресс по химии<br>цемента. Москва, сент. 1974. Доп. докл. Раздел III.III-8. (184).<br>Библиогр.: с. 7-8. |
| 8. Гулямов М.Г.  | Декоративные цементы, их получение и твердение.<br>Ташкент, "Фан", 1971.   |