

Sp. 6.1  
602

ISSN 0136-3549  
0203-9710

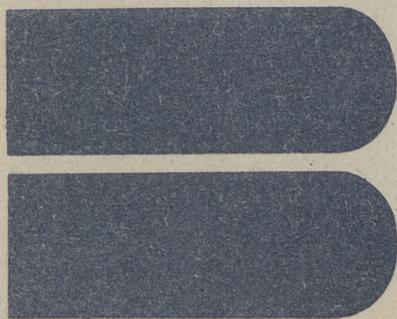
TALLINNA  
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI  
TOIMETISED

602

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

**TPI**  
**'85**

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ  
ЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ  
И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ





602

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

7р.0  
**ТПИ  
'85**

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666

**ИЗУЧЕНИЕ  
СВОЙСТВ  
ЗОЛЬНЫХ  
ЦЕМЕНТОВ  
И  
БЕТОНОВ  
НА  
ИХ  
ОСНОВЕ**

Изучение золы сланца-кукерсита X1У

Под общей редакцией засл. деятеля науки  
и техники ЭССР, доктора техн. наук,  
профессора В.Х. Кикаса

Таллин 1985

Таллинский политехнический институт  
TALLINNA POLITEHNILISE KÕRKOOL  
TALLINNSKOT POLITEHNILISE KÕRKOOLA

005 000

НАУЧНЫЕ  
СВОЯТА  
ЗОРНЫХ  
ЦЕМЕНТО  
N  
БЕТОНОВ  
НА  
КХ  
ОСНОВ



Курсовые работы кафедры

По одному экземпляру в год  
и технику СССР, доктор наук  
профессор В.А. Каска

УДК 666.946.2

В.Х. Кикас, Ю.Г. Расс

### КИНЕТИКА РАЗВИТИЯ САМОНАПРЯЖЕНИЯ, СВОБОДНОГО И "ХОЛОСТОГО" РАСШИРЕНИЯ В РАННИЕ СТАДИИ ТВЕРДЕНИЯ НАПРЯГАЮЩЕГО ЦЕМЕНТА

При исследовании расширяющихся свойств напрягающих цементов, помимо изучения кинетики и конечной величины расширения и самонапряжения, интересно иметь данные об их начале. Однако обычные способы - изготовление образцов со специальными реперами или пластинками на торцах - не предоставляют возможности измерять расширение и самонапряжение в начале твердения, так как обладающие малой прочностью образцы могут при освобождении их из форм разрушаться.

Для исследования деформативных свойств в ранние сроки твердения в данной работе были изготовлены специальные формы для образцов - призм размерами 4x4x16 см, с помощью которых можно было измерять расширение твердеющего цементного камня сразу после изготовления образцов. Формы состояли из базы с приспособлением для крепления индикаторов часового типа, разборных боковых стенок и торцевых реперных пластинок с фиксирующими винтами. Индикаторы имели пластмассовые футляры для защиты их от воды. Формы были универсальными - заменяя торцевые реперные пластинки на кондукторы, изготовленные по ТУ 21-20-18-80, можно было с помощью форм измерять и начальные показатели самонапряжения. При сборке форм ко дну и боковым стенкам прикладывали масляную бумагу для уменьшения спеления образца с базой формы и облегчения разборки стенок без повреждения образцов.

Порядок работы с описанными формами и проведение измерений были следующие. Используя растворы состава 1:1 (цемент : нормальный песок) при равной подвижности (расплав конуса 160 ± 5 мм) заполняли формы соответственно для измерения свободного расширения или самонапряжения. Формы

с образцами устанавливались в ванны, где они твердели во влажных условиях до возраста 6 часов. Сразу же после заполнения форм торцевые пластинки освобождались от фиксаторов и крепились индикаторные часы. После 6 часов предварительного твердения ванны с формами заполняли водой (слой воды над образцами 1-2 см), разбирались боковые стенки для обеспечения доступа воды к образцам и далее производилась периодическая регистрация данных с индикаторных часов.

В качестве напрягающих цементов использовали золоцементы с добавкой фракций летучей золы сланца-кукерсита [1, 2] с содержанием золы 45 %. Цементы изготовлялись совместным помолом клинкера и золы в лабораторной шаровой мельнице. Характеристика цементов приведена в таблице 1.

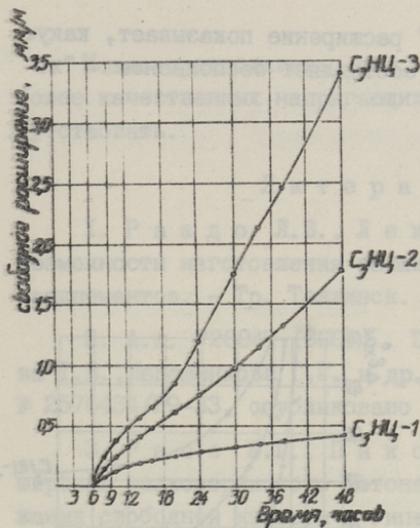
Т а б л и ц а 1

Обозначение	Состав цемента, %		Содержание в цементе, %		Результаты испытания в возрасте 28 суток по ту 21-20-18-80			
	Клинкера	Золы	CaO <sub>св.</sub>	SO <sub>3</sub>	Прочн. при изгибе, МПа	Прочн. при сжатии, МПа	Свобод. расширение, мм/м	Самонапряжение, МПа
С <sub>3</sub> НЦ-1	85	15	1,9	2,4	12,7	64,9	0,5	0,9
С <sub>3</sub> НЦ-2	64	36	3,6	4,0	13,0	81,4	6,5	4,8
С <sub>3</sub> НЦ-3	56	44	4,2	4,6	11,0	69,0	10,3	5,1

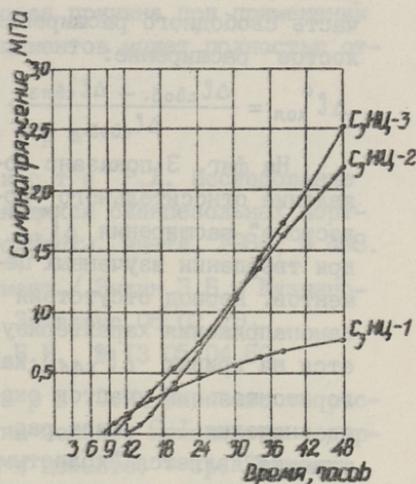
Использованная зола имела содержание CaO<sub>св.</sub> - 8,7 %, SO<sub>3</sub> - 8,9 %, удельную поверхность - 370 м<sup>2</sup>/кг.

Изучение появлений свободного расширения на ранних стадиях твердения показывает, что расширение начинается сразу после погружения образцов в воду (фиг. 1). Быстрее всех расширяется С<sub>3</sub>НЦ-3, так как он имеет повышенное содержание всех основных компонентов, влияющих на расширение сланцезольного цемента - содержание золы, CaO<sub>св.</sub> и SO<sub>3</sub> [3].

Другую картину показывает самонапряжение исследуемых цементов (фиг. 2). Оказывается, что в отличие от свободно-



Фиг. 1. Развитие свободного расширения в ранние стадии твердения.



Фиг. 2. Развитие самонапряжения в ранние стадии твердения.

го расширения, самонапряжение начинается после некоторой временной задержки, во время которой самонапряжение полностью отсутствует или его величина незначительна. Чем больше напрягающий цемент содержит золы, тем позднее наблюдается начало самонапряжения. Далее, в ходе твердения, более высокое самонапряжение имеет сланцевольный напрягающий цемент с высоким содержанием золы (см. также табл. I).

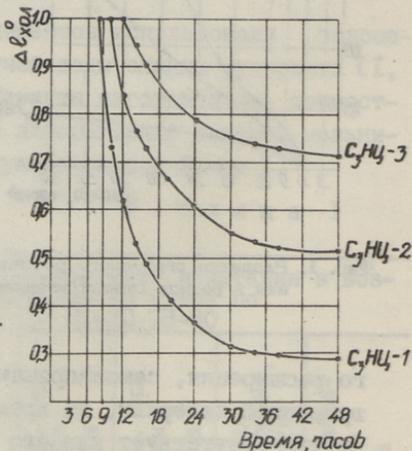
Можно предполагать, что причина задержки начала самонапряжения заключается в том, что цементы, содержащие повышенное количество золы, имеют малую начальную прочность и в этот период расширение лишь уплотняет и упрочняет цементный камень. Напрягающие цементы с более высоким содержанием клинкерной части быстрее образуют прочный каркас, способный воспринимать расширяющие силы и передавать их на местный кондуктор для его напряжения.

Значение "холостого" расширения, как показателя, иллюстрирующего механизм расширения напрягающего цемента, было рассмотрено ранее [4]. "Холостым" можно назвать такую часть расширения, которая не вызывает напряжения кондукто-

ра. Относительное "холостое" расширение показывает, какую часть свободного расширения составляет бесполезное "холостое" расширение:

$$\Delta l_{\text{хол.}}^{\circ} = \frac{\Delta l_{\text{своб.}} - \Delta l_{\text{связ.}}}{\Delta l_{\text{своб.}}}$$

На фиг. 3 показано появление относительного "холостого" расширения  $\Delta l_{\text{хол.}}^{\circ}$  при твердении изученных цементов. Период отсутствия самонапряжения характеризуется на кривых  $\Delta l_{\text{хол.}}^{\circ}$  как горизонтальный участок около значения 1,0 - все расширение является "холостым". Но сразу после начала самонапряжения  $\Delta l_{\text{хол.}}^{\circ}$  начинает постоянно уменьшаться, т.е. цементный камень упрочняется и дальнейшее расширение все больше способно напрягать кондуктор. Хотя самонапряжение и свободное расширение к возрасту 48 часов



Фиг. 3. Развитие относительного "холостого" расширения в ранние стадии твердения, только достигает определенной скорости нарастания (сохраняющейся до 7 - 14 суток),  $\Delta l_{\text{хол.}}^{\circ}$  к этому сроку практически стабилизируется (см. фиг. 3). Далее, судя по результатам ранее выполненной работы [4], "холостое" расширение может в процессе дальнейшего твердения медленно уменьшаться, оставаться постоянным или повторно повышаться.

Следовательно, можно указать на две причины, вызывающие "холостое" расширение:

- а) на первых этапах твердение - слабый цементный камень, который не способен напрягать кондуктор;
- б) в более поздние сроки - появление микро- и макротрещин и других повреждений, которые в несколько раз увеличивают свободное расширение, но не вызывают дополнительного самонапряжения.

Можно предполагать, что вторая причина при применении более качественных напрягающих цементов может полностью отсутствовать.

### Л и т е р а т у р а

1. Р а а д о Л.В., Л е х и с т е Р.Л. Исследование возможности изготовления расширяющихся сланцезольных портландцементов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 498.

2. А.с. 726047, (СССР) . Цемент / Энтин З.Б., Кузнецова Т.В., Лепешенкова Г.Г. и др. Заявлено 06.02.78, № 2576434/29-33, опубликовано в Б.И., № 13 05.04.80.

3. Р а с с Ю.Г., П и к с а р в Э.И. Зависимость расширения мелкозернистого бетона на зольном цементе от содержания свободной извести и гипса в цементе. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 541.

4. К и к а с В.Х., Р а с с Ю.Г. "Холостое" расширение при твердении сланцезольного цемента. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 573.

V. Kikas, J. Rass

The Kinetics of the Development of Self-strain,  
Free and "Idle" Expansion at the Early Stages of  
the Hardening of Stressing Cements

#### Summary

The article deals with the appearance and development of expansion at the early stages of the hardening (up to 48 hours) of stressing oil-shale fly-ash Portland cement in normal conditions. It has become evident, that if free expansion appears instantly after putting the specimens in water, self-stress will occur after some time which depends on the initial strength of cement stone.

The values of relative "idle" expansion stabilize in 48 hours, though free expansion and self-stress last until 7...14 days. The reasons for the occurrence of the "idle" expansion have been presented.



ЗАВИСИМОСТЬ РАСШИРЕНИЯ И САМОНАПРЯЖЕНИЯ  
ТВЕРДЕЮЩЕГО НАПРЯГАЮЩЕГО ЦЕМЕНТА  
ОТ ДИСПЕРСНОСТИ ЗОЛЫ

Как известно, расширение при твердении сланцезольных цементов обусловлено гашением  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$  и образованием этtringита при взаимодействии алюминатных соединений,  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$  и  $\text{SO}_3$  золы и клинкерных минералов портландцемента. Также показано, что при неизменных количествах  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$  и  $\text{SO}_3$  на расширение влияет и содержание золы в цементе [1]. В данной работе изучалось влияние дисперсности золы на расширение и самонапряжение сланцезольного напрягающего цемента при постоянном содержании золы,  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$  и  $\text{SO}_3$ .

На основе двенадцати фракций золы сланца-кукерсита (табл. 1), имеющих широкие диапазоны содержания  $\text{CaO}_{\text{СВ}}$ ,  $\text{SO}_3$  и показателей дисперсности - удельной поверхности  $S$ , медианного размера частиц  $d_3$  и неоднородности зернового состава  $\sigma$  - были изготовлены напрягающие цементы с содержанием 45% золы и 55% портландцементного клинкера. Для получения цементов с известными показателями зернового состава исходные компоненты измельчались отдельно в лабораторной шаровой мельнице - портландцементный клинкер 120 мин. и фракции золы 10 мин. (данные о дисперсности измельченных компонентов  $\sigma$  в табл. 1 и 2), а затем перемешивали их в требуемых соотношениях в течение 30 мин. в шаровой мельнице загруженной резиновыми шарами.

Образцы изготовляли по методике ТУ 21-20-18-80 с использованием растворов состава 1:1 (цемент : нормальный песок) при равной подвижности (расплыв конуса  $160 \pm 5$  мм). Определение свободного расширения осуществлялось с использованием образцов с реперами на торцах, а самонапряжение с

Т а б л и ц а I

## Характеристика использованных зол

Обозначение золы	Содержание в золе, %		Дисперсность золы					
	CaO <sub>св</sub>	SO <sub>3</sub>	Первоначальная			После помола 10 мин.		
			S, м <sup>2</sup> /кг	d <sub>s</sub> , мкм	σ	S, м <sup>2</sup> /кг	d <sub>s</sub> , мкм	σ
Сз - I	6,1	10,9	375	7,9	0,68	379	7,7	0,64
Сз - 2	8,7	8,9	367	7,5	0,80	391	9,4	0,74
Сз - 3	8,8	8,8	262	10,8	0,76	358	10,5	0,69
Сз - 4	8,8	10,3	346	7,1	0,61	411	7,6	0,53
Сз - 5	9,5	9,9	292	9,4	0,70	305	8,8	0,72
Сз - 6	9,9	9,9	248	11,7	0,71	257	11,5	0,70
Сз - 7	10,0	7,9	297	9,3	0,80	316	9,3	0,75
Сз - 8	11,4	9,5	156	18,5	0,78	185	16,0	0,79
Сз - 9	17,9	10,0	235	12,0	0,79	255	11,6	0,78
Сз - 10	21,2	7,9	255	13,5	1,49	371	12,0	1,10
Сз - 11	21,5	7,8	121	24,0	0,78	158	20,6	0,85
Сз - 12	23,2	7,0	199	55,0	2,22	231	25,0	1,32

## Характеристика изготовленных цементов

Обозначение цемента	Использованная зола	Состав цемента, % клинкера зола	Содержание в цементе, %			Удельная поверх- ность цемента, м <sup>2</sup> /кг
			CaO <sub>св</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO <sub>св</sub> + SO <sub>3</sub>	
СзНЦ-1	Сз - 1	55	3,1	5,5	8,6	375
СзНЦ-2	Сз - 2	45	4,3	4,6	8,9	382
СзНЦ-3	Сз - 3	45	4,3	4,5	8,8	335
СзНЦ-4	Сз - 4	45	4,3	5,2	9,5	400
СзНЦ-5	Сз - 5	45	4,6	5,0	9,6	310
СзНЦ-6	Сз - 6	45	4,8	5,0	9,8	326
СзНЦ-7	Сз - 7	45	4,8	5,1	9,9	353
СзНЦ-8	Сз - 8	45	5,5	4,8	10,3	292
СзНЦ-9	Сз - 9	45	8,4	5,1	13,5	322
СзНЦ-10	Сз - 10	45	9,9	4,1	14,0	390
СзНЦ-11	Сз - 11	45	10,0	4,1	14,1	242
СзНЦ-12	Сз - 12	45	10,8	3,7	14,5	323

Использованный клинкер порландцемента содержал CaO<sub>св</sub> 0,62% и SO<sub>3</sub> 1,04%, его дисперсионные показатели после помола 120 мин. были S = 314 м<sup>2</sup>/кг, d<sub>5</sub> = 16,0 мкм, σ = 1,05.

помощью кондукторов, изготовленных по ТУ 21-20-18-80. Образцы твердели в воде при температуре +20 °С.

В процессе экспериментальных измерений были получены ряды двух величин -  $Y$  (деформативные свойства  $\Delta l$  и  $C$ ) и  $X$  (дисперсионные свойства  $S$ ,  $d_s$  и  $\sigma$ ). Для оценки меры зависимости между этими эмпирическими рядами использовали корреляционный анализ, а для оценки формы связи - регрессионный анализ. При определении функции  $Y=f(X)$ , т.е. при определении формы связи между  $Y$  и  $X$ , можно было выбрать несколько формул, описывающих результаты измерений, но в качестве функции использовали наиболее простые: линейную  $Y = Ax + B$  и квадратическую  $y = Ax^2 + Bx + C$ . Параметры определялись по методу наименьших квадратов. Математическая обработка данных осуществлялась на ЭВМ СМ-4 по разработанной авторами программе "АПРО". Соответствие вычисленных функций с данными эксперимента оценивалось дисперсией адекватности [5]  $\sigma_{ад}$ .

$$\sigma_{ад}^2 = \frac{\sum (Y_{эксп} - Y_{теор})^2}{n-1}$$

Для сравнения применимости различных функций аппроксимации использовался коэффициент адекватности  $f_a$ , который определяется как соотношение дисперсии адекватности и дисперсии совокупности данных эксперимента  $\sigma_{общ}$  [5]:

$$f_a = \frac{\sigma_{ад}}{\sigma_{общ}}$$

При оценке взаимосвязи между дисперсностью расширяющего компонента и деформативными свойствами сланцезольного напрягающего цемента нужно было учитывать и то, что содержание  $CaO_{св}$  и  $SO_3$  и дисперсность золы тесно взаимосвязаны. При повышении, например, удельной поверхности золы, уменьшается содержание  $CaO_{св}$  и повышается содержание  $SO_3$ , т.е. крупные фракции золы содержат всегда больше  $CaO_{св}$  и меньше  $SO_3$ , чем мелкие фракции.

Из таблицы I видно, что в данной работе специально выбрали золы, не очень хорошо подчиняющиеся названной закономерности. Например, Сз-8 имеет удельную поверхность  $156 \text{ м}^2/\text{кг}$  и содержание  $CaO_{св}$  11,4 %, а Сз-10 с более высокой удельной поверхностью -  $254 \text{ м}^2/\text{кг}$ , содержит больше и  $CaO_{св}$  - 21,2 %. Золы Сз-3 и Сз-4 содержат равное количество  $CaO_{св}$  (8,8 %), а удельная поверхность у них значительно различается (соответственно 262 и  $346 \text{ м}^2/\text{кг}$ ).

Следовательно, при исследовании влияния дисперсности золы на деформативные свойства напрягающих цементов, мы будем иметь дело с систематическими погрешностями, обусловленными различным содержанием  $\text{CaO}_{\text{св}}$  (и  $\text{SO}_3$ ) в золах.

Чтобы устранить эти погрешности и исключить влияние различных содержаний  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и  $\text{SO}_3$ , мешающие изучению действительной взаимосвязи между дисперсностью и деформативными свойствами, были рассчитаны удельные расширения и самонапряжения на 1 % химического компонента, лимитирующего образование расширяющихся фаз:

$$\Delta l_c = \frac{\Delta l}{\text{CaO}_{\text{св}}}, \text{ в мм/м\%}$$

$$C_c = \frac{C}{\text{CaO}_{\text{св}}}, \text{ в МПа/\%}$$

$$\Delta l_s = \frac{\Delta l}{\text{SO}_3}, \text{ в мм/м\%}$$

$$C_s = \frac{C}{\text{SO}_3}, \text{ в МПа/\%}$$

$$\Delta l_{c+s} = \frac{\Delta l}{\text{CaO}_{\text{св}} + \text{SO}_3}, \text{ в мм/м\%}$$

$$C_{c+s} = \frac{C}{\text{CaO}_{\text{св}} + \text{SO}_3}, \text{ в МПа/\%}$$

где  $\Delta l$  - свободное расширение в возрасте 28 сут., в мм/м;  
 $C$  - самонапряжение в возрасте 28 сут., в МПа;

$\text{CaO}_{\text{св}}$  - содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в цементе, в %;

$\text{SO}_3$  - содержание  $\text{SO}_3$  в цементе, в %.

Так как сера в сланцезольном цементе находится в нескольких соединениях ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.), то общее содержание серы оценивается суммарным содержанием  $\text{SO}_3$ .

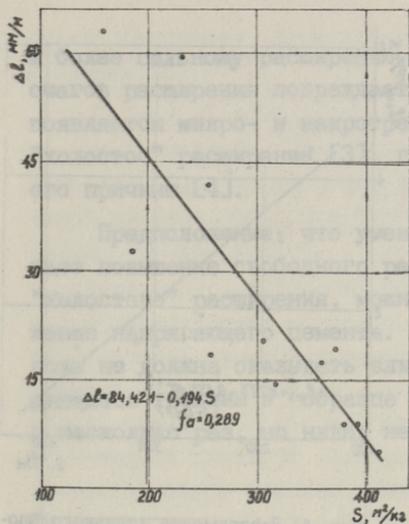
В табл. 3 приведены свободное расширение, самонапряжения и их удельные величины, а в табл. 4 результаты корреляционного анализа. На примере удельной поверхности  $S$  рассматриваем влияние дисперсности золы на деформативные свойства сланцезольного напрягающего цемента.

На фиг. 1 показано свободное расширение в зависимости от удельной поверхности золы. Коэффициент корреляции  $r = -0,844$  показывает довольно хорошую связь между этими значениями, а прямая  $\Delta l = 84,421 - 0,194 \cdot S$  описывает связи с хорошей адекватностью  $f_{\text{ст}} = 0,289$ . Но как было сказано выше, здесь нужно учитывать большое влияние, оказываемое содержанием  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в золе на расширение - чем крупнее зола, тем больше содержание в ней  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и следовательно, тем больше расширение цемента.

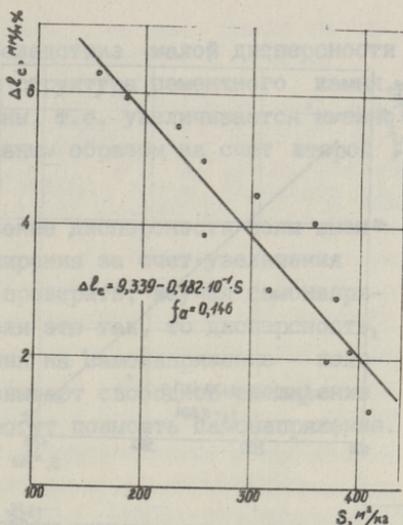
Таблица 3

## Деформативные свойства исследуемых сланцевольных напрягающих цементов

Обозначение цемента	Содержание в цементе, %		Дисперсность золь после по-мола 10 мин		$\Delta l$ , мм/м	$\Delta l_c$ , мм/м. %	$\Delta l_s$ , мм/м. %	$\Delta l_{c+s}$ , мм/м. %	$C_c$ , МПа	$C_s$ , МПа/ %	$C_{c+s}$ , МПа/ %			
	$CaO_{CB}$	$SO_3$	$CaO_{CB} + SO_3$	$S_2$ , м <sup>2</sup> /кг								$d_s$ , мкм	$\sigma$	
СэНЦ-1	3,1	5,5	8,6	379	7,7	0,64	9,03	2,91	1,64	1,05	5,82	1,88	1,06	0,68
СэНЦ-2	4,3	4,6	8,9	391	9,4	0,74	9,03	2,10	1,96	1,01	5,66	1,32	1,23	0,64
СэНЦ-3	4,3	4,5	8,8	358	10,5	0,69	17,50	4,07	3,89	1,99	6,63	1,54	1,47	0,75
СэНЦ-4	4,3	5,2	9,5	411	7,6	0,53	5,22	1,21	1,00	0,55	5,01	1,17	0,96	0,53
СэНЦ-5	4,6	5,0	9,6	305	8,8	0,72	20,51	4,46	4,10	2,14	7,43	1,62	1,49	0,77
СэНЦ-6	4,8	5,0	9,8	257	11,5	0,70	18,55	3,87	3,71	1,89	7,27	1,51	1,45	0,74
СэНЦ-7	4,8	5,1	9,9	316	9,3	0,75	14,49	3,02	2,84	1,46	6,79	1,41	1,33	0,69
СэНЦ-8	5,5	4,8	10,3	185	16,0	0,79	32,66	5,94	6,80	3,17	7,92	1,44	1,65	0,77
СэНЦ-9	8,4	5,1	13,5	255	11,6	0,78	41,86	4,98	8,21	3,10	9,21	1,10	1,81	0,68
СэНЦ-10	9,9	4,1	14,0	371	12,0	1,10	19,36	1,96	4,72	1,38	8,08	0,82	1,97	0,58
СэНЦ-11	10,0	4,1	14,1	158	20,6	0,85	62,83	6,28	15,32	4,46	7,27	0,73	1,77	0,52
СэНЦ-12	10,8	3,7	14,5	231	25,0	1,32	59,43	5,50	16,06	4,10	9,86	0,91	2,66	0,68



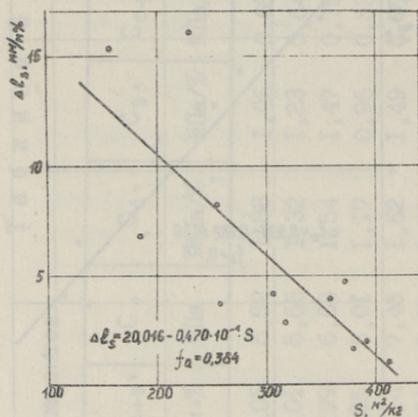
Фиг. 1. Зависимость свободного расширения  $\Delta l$  образцов от удельной поверхности золы.



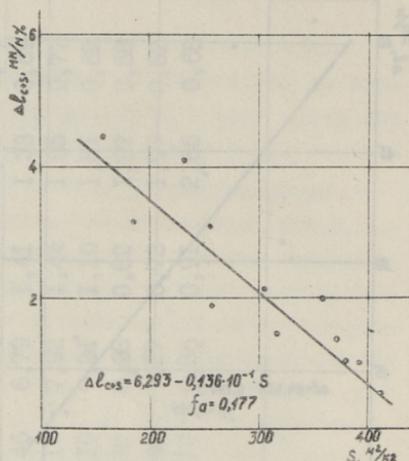
Фиг. 2. Зависимость удельного свободного расширения  $\Delta l_c$  образцов от удельной поверхности золы, где  $\Delta l_c = \frac{\Delta l}{CaO_{св}}$ .

С помощью вычисленного удельного расширения  $\Delta l_c$  на 1 %  $CaO_{св}$  можно уравнивать влияние  $CaO_{св}$  на расширение. На фиг. 2 показана его зависимость от удельной поверхности золы. Действительно, коэффициент корреляции повышается до -0,926, а точки экспериментальных измерений более плотно сконцентрированы около прямой  $\Delta l_c = 9,339 - 0,182 \cdot 10^{-1} \cdot S$  ( $f_a = 0,146$ ). Хотя на этой фигуре уже довольно хорошо показана взаимосвязь между дисперсностью и расширением, в данном случае уравнено все-таки лишь влияние  $CaO_{св}$  - различные содержания  $SO_3$  могут в какой-то степени повышать расширение цементов на базе мелких зол.

Фиг. 3 показывает связь между удельным расширением  $\Delta l_s$  и удельной поверхностью золы. Но так как с помощью расчетов уравнено только содержание  $SO_3$ , рисунок фактически показывает взаимовлияние удельной поверхности и содержания  $CaO_{св}$  на расширение - чем меньше  $S$ , тем больше расширение.



Фиг. 3. Зависимость удельного свободного расширения  $\Delta l_s$  образцов от удельной поверхности золы, где  $\Delta l_s = \frac{\Delta l}{S O_3}$ .



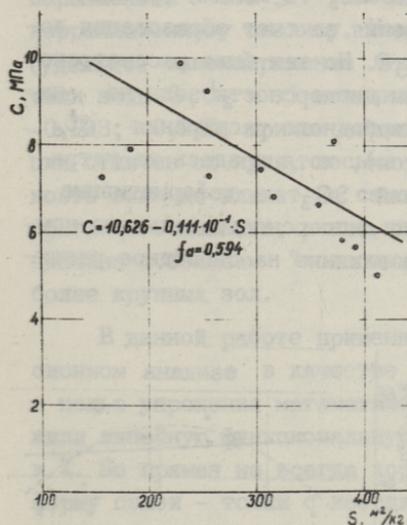
Фиг. 4. Зависимость удельного свободного расширения  $\Delta l_{c+s}$  образцов от удельной поверхности золы, где  $\Delta l_{c+s} = \frac{\Delta l}{CaO_{CB} + SO_3}$ .

После расчетов  $\Delta l_{c+s}$  — удельного расширения на 1%  $CaO_{CB}$  и  $SO_3$  (т.е. после математического элиминирования взаимовлияния химических факторов на расширение) — мы должны получить действительное влияние дисперсности золы на свободное расширение (фиг. 4). Прямая  $\Delta l_{c+s} = 6,293 - 0,136 \times 10^{-1} \cdot S$  описывает экспериментальные данные с хорошим коэффициентом адекватности  $f_a = 0,177$ , высока также корреляция между  $\Delta l_{c+s}$  и  $S$  золы ( $r = -0,912$ ). Проверка достоверности корреляции [2] показывает, что она отлична от нуля с вероятностью более чем 0,999. На тесную связь между свободным расширением и дисперсностью золы указывает и корреляция между  $\Delta l_{c+s}$  и медианным размером частиц золы, а также между  $\Delta l_{c+s}$  и неоднородностью зернового состава золы (см. табл. 4). Коэффициенты корреляции соответственно равны 0,882 и 0,555, и хотя во втором случае значение корреляции немного меньше, оно отличается от нуля с вероятностью 0,94.

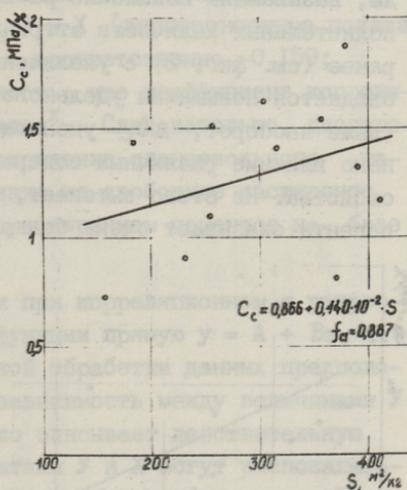
Из этого следует, что чем крупнее зола (при постоянном содержании золы,  $CaO_{CB}$  и  $SO_3$  в цементе), тем больше расширение цементного камня. Действительно, крупная зола, распределенная в объеме твердеющего цементного камня, приводит

к более сильному расширению. Вследствие малой дисперсности очагов расширения повреждается структура цементного камня, появляются микро- и макротрещины, т.е. увеличивается именно "холостое" расширение [3], главным образом за счет второй его причины [4].

Предположение, что уменьшение дисперсности золы вызывает повышение свободного расширения за счет увеличения "холостого" расширения, можно проверить, изучая самонапряжение напрягающего цемента. Если это так, то дисперсность золы не должна оказывать влияния на самонапряжение - появляющиеся трещины в образце повышают свободное расширение в несколько раз, но никак не могут повысить самонапряжение.



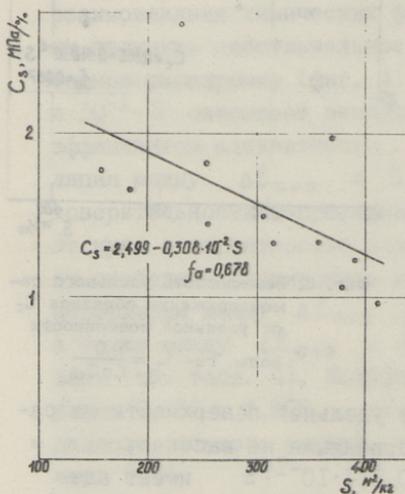
Фиг. 5. Зависимость самонапряжения  $C$  образцов от удельной поверхности золы.



Фиг. 6. Зависимость удельного самонапряжения образцов  $C_c$  от удельной поверхности золы, где  $C_c = \frac{C}{\sigma \sigma_{cb}}$ .

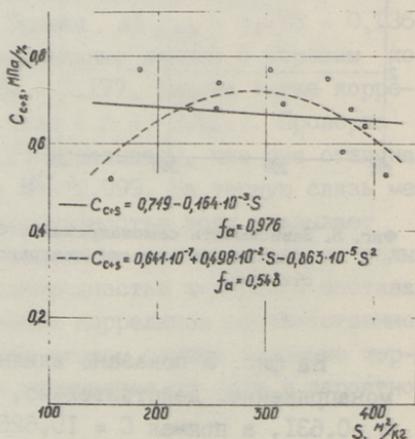
На фиг. 5 показано влияние удельной поверхности на самонапряжение. Действительно, корреляция не высокая,  $r = -0,631$ , а прямая  $C = 10,626 - 0,111 \cdot 10^{-1} \cdot S$  имеет адекватность с данными  $f_c = 0,594$ . На фигуре видно, что уменьшение удельной поверхности золы увеличивает самонапряжение. Можно предположить, что это не обусловлено укрупнением золы, а связано с более высоким содержанием  $\text{CaO}_{\text{CB}}$  в крупных фракциях золы.

На фиг. 6 показано удельное самонапряжение  $C_c$  в зависимости от  $S$ , где показатели самонапряжения рассчитаны на 1%  $CaO_{св}$ . Точки на графике имеют большую рассеянность ( $r = 0,337$ ), но с помощью прямой, найденной по способу наименьших квадратов, можно успешно изучать и эту зависимость. Прямая  $C_c = 0,866 + 0,140 \cdot 10^{-2} \cdot S$  имеет довольно плохую адекватность с данными ( $f_a = 0,887$ ), а параметр  $B$  у прямой получил положительный знак ( $B = 0,140 \cdot 10^{-2}$ ). Следовательно, чем мельче зола, тем больше удельное самонапряжение  $C_c$ . Это показывает и корреляционный анализ. При использовании в качестве аргумента  $S$ ,  $d_s$  или  $\sigma$ , во всех случаях изменяется знак коэффициента корреляции (см. табл. 4). Это объясняется более высоким содержанием  $SO_3$  в мелких фракциях золы, вызывающим повышение расширения за счет образования дополнительных количеств этtringита. Но как было рассмотрено ранее (см. фиг. 2) с увеличением дисперсности золы не наблюдается повышения удельного свободного расширения  $\Delta l_c$  (даже наоборот,  $\Delta l_c$  уменьшается), хотя и здесь не устранено влияние различных содержаний  $SO_3$  на деформативные свойства. Из этого вытекает, что дисперсность зольного компонента оказывает очень большое влияние на свободное расши-



Фиг. 7. Зависимость удельного самонапряжения образцов  $C_s$  от удельной поверхности золы, где

$$C_s = \frac{C}{SO_3}$$



Фиг. 8. Зависимость удельного самонапряжения образцов  $C_{c+s}$  от удельной поверхности

зола, где  $C_{c+s} = \frac{C}{CaO_{св} + SO_3}$ .

рение (заглушая даже влияние  $SO_3$ ), но мало влияет на самонапряжение.

На фиг. 7 приводятся данные, где уравнено влияние  $SO_3$  на самонапряжение. Следовательно (аналогично с фиг. 3), фигура иллюстрирует взаимовлияние  $CaO_{св}$  и  $S$  на самонапряжение - чем крупнее зола, тем больше в ней содержание  $CaO_{св}$  и тем больше самонапряжение.

Истинная зависимость между самонапряжением и дисперсностью золы показана на фиг. 8, где видна взаимосвязь между  $C_{с+s}$  и  $S$  золы. Действительно, как и предполагалось выше, удельная поверхность практически не влияет на самонапряжение - прямая  $C_{с+s} = 0,719 - 0,164 \cdot 10^{-3} \cdot S$  на фигуре почти параллельна оси  $S$ . Такое же заключение можно сделать по корреляционному анализу. Корреляции между величинами  $U$  (удельное самонапряжение  $C_{с+s}$ ) и  $X$  (дисперсионные показатели золы  $S, d_s$  и  $\sigma$ ) невелики - соответственно  $-0,159$ ;  $-0,123$ ;  $0,145$ , причем вероятность, что коэффициент корреляции отличен от нуля, весьма мала<sup>х</sup>. Следовательно, дисперсность золы не влияет на самонапряжение сланцезольного напругающего цемента, а его влияние на свободное расширение связано с большим "холостым" расширением цементов на базе более крупных зол.

В данной работе применяли при корреляционном и регрессионном анализе в качестве функции прямую  $y = A + Bx$ , т.е. с целью упрощения математической обработки данных предположили линейную функциональную зависимость между величинами  $U$  и  $X$ . Но прямая не всегда хорошо описывает действительную форму связи - точки с координатами  $U$  и  $X$  могут располагаться не вблизи прямой, а вблизи некоторой кривой линии. Если физическая зависимость между  $U$  и  $X$  не является линейной, то соответствующая нелинейная регрессионная функция повышает соответствие между функциями  $C_{с+s} = f(S)$ ;  $C_{с+s} = f(d_s)$ ;  $C_{с+s} = f(\sigma)$  и экспериментальными данными. По фиг. 8 выбрали функцией параболу второй степени  $y = A + Bx + Cx^2$ . С помощью метода наименьших квадратов вычислили параметры  $A, B, C$ . Сравнение

<sup>х</sup> Для того, чтобы получить при  $|r| = 0,15$  вероятность, например,  $0,95$ , нужно было бы исследовать не 12 зол (как в данной работе), а примерно 170.

Т а б л и ц а 4

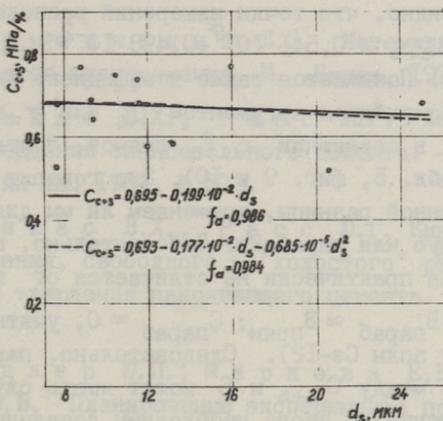
Коэффициент корреляции  $r$  между деформативными свойствами  
напрягающего цемента и дисперсностью золы

X \ Y	$\Delta l$	$\Delta l_c$	$\Delta l_s$	$\Delta l_{c+s}$	C	$C_c$	$C_s$	$C_{c+s}$
S	-0,844	-0,926	-0,785	-0,912	-0,631	0,337	-0,568	-0,159
$d_s$	0,911	0,719	0,881	0,882	0,706	-0,629	0,848	-0,123
$\sigma$	0,639	0,339	0,708	0,555	0,702	-0,628	0,938	0,145

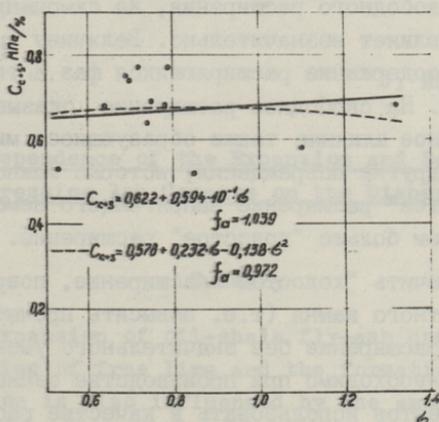
Т а б л и ц а 5

Сравнение линейных и нелинейных регрессий при изучении связи между  
 $C_{c+s}$  и дисперсностью золы

X	Линейная регрессия		Нелинейная регрессия	
	Прямая $Y = a + bX$	$f_a$	Парабола $Y = a + bX + cX^2$	$f_a$
S	$C_{c+s} = 0,719 - 0,164 \cdot 10^{-3} \cdot S$	0,976	$C_{c+s} = 0,641 \cdot 10^{-7} + 0,498 \cdot 10^{-2} \cdot S - 0,863 \cdot 10^{-5} \cdot S^2$	0,548
$d_s$	$C_{c+s} = 0,695 - 0,199 \cdot 10^{-2} \cdot d_s$	0,986	$C_{c+s} = 0,693 - 0,177 \cdot 10^{-2} \cdot d_s - 0,685 \cdot 10^{-5} \cdot d_s^2$	0,984
$\sigma$	$C_{c+s} = 0,622 + 0,594 \cdot 10^{-1} \cdot \sigma$	1,039	$C_{c+s} = 0,578 + 0,232 \cdot \sigma - 0,138 \cdot \sigma^2$	0,972



Фиг. 9. Зависимость удельного самонапряжения образцов  $C_{C+S}$  от медианного размера частиц золы, где  $C_{C+S} = \frac{C}{CaO_{сб} + SO_3}$ .



Фиг. 10. Зависимость удельного самонапряжения образцов  $C_{C+S}$  от неоднородности зернового состава золы, где  $C_{C+S} = \frac{C}{CaO_{сб} + SO_3}$ .

линейных и нелинейных регрессионных функций при изучении связи между  $C_{C+S}$  и дисперсностью золы приведено на фиг. 8, 9, 10 и в табл. 5.

На фиг. 8 видно, что точки измерений расположены ближе к параболе  $C_{c+s} = 0,641 \cdot 10^{-7} + 0,498 \cdot 10^{-2} S - 0,863 \cdot 10^{-5} x S^2$ , чем прямой. Понижается также коэффициент адекватности до  $-0,548$ . Но выбирая аргументом  $d_s$  или  $\sigma$ , коэффициент  $f_a$  параболы, в сравнении с  $f_a$  прямой, почти не изменяется (см. табл. 5, фиг. 9 и 10). Это говорит о том, что нет существенной разницы, применяем ли мы для описания результатов прямую или параболу. Действительно, при аргументе  $d_s$  параболы практически не отличается от прямой:

$A_{\text{параб}} \approx A_{\text{прям}}; B_{\text{параб}} \approx B_{\text{прям}}; C_{\text{параб}} \approx 0$ , учитывая что  $d_{s\text{max}} = 25 \text{ мкм}$  (у золы Сз-12). Следовательно, параболическая зависимость между  $C_{c+s}$  и  $S$  может иметь случайный характер, для уточнения этого необходимы дополнительные исследования.

### В ы в о д ы

Уменьшение дисперсности золы обуславливает значительное повышение свободного расширения, на самоупражнение крупность золы влияет незначительно. Величину самоупражнения определяет содержание расширяющихся фаз в твердеющем цементном камне. На свободное расширение оказывают большое дополнительное влияние также образующиеся микро- и макротрещины и другие повреждения, которые можно рассматривать как "холостое" расширение напрягающего цемента. Чем крупнее зола, тем больше "холостое" расширение.

Чтобы исключить "холостое" расширение, повреждающее структуру цементного камня (т.е. повысить прочность, уменьшить свободное расширение без значительного уменьшения самоупражнения) необходимо при производстве сланцезольных напрягающих цементов использовать в качестве расширяющего компонента мелкие фракции золы сланца-кукерсита или же измельчать крупные фракции более мелко.

### Л и т е р а т у р а

И. Р а с с Ю.Г., П и к с а р в Э.Ю. Зависимость расширения мелкозернистого бетона на зольном цементе от содержания свободной извести и гипса в цементе. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 541.

2. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. М., Наука, 1971.

3. Кикас В.Х., Расс Ю.Г. "Холостое" расширение при твердении сланцезольного цемента. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 573.

4. Кикас В.Х., Расс Ю.Г. Кинетика развития самонапряжения, свободного и "холостого" расширения в ранние стадии твердения напрягающего цемента. См. наст. сб., с.3.

5. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М., Наука, 1976.

J. Rass, A. Tūmanok

The Dependence of the Expansion and Self-strain of Stressing Ash Cements on the Dispersity of Ash

Summary

The expansion of oil-shale fly-ash cements is caused by the slaking of free lime and the formation of ettringite. The expansion is also influenced by the amount of ash in cement. To eliminate their influence on the expansion and concentrate on finding the relationships between the dispersity of the expansive component and the deformations of oil-shale fly-ash cements, specific expansions and self-strains on 1 % of the chemical component which limits the formation of expansive phases have been calculated. It has been established statistically that the dispersity of fly-ash has a great influence on free expansion, but at the same time it does not affect self-strain. This could be explained by "idle" expansion of stressing cements with the additives of coarser fractions of oil-shale fly-ashes.



### ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЗОЛ БУРЫХ УГЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Из зол твердых топлив с точки зрения их применения в качестве добавки к портуландцементу довольно основательно изучены золы каменных углей и горючих сланцев. В несколько меньшей степени изучены золы бурых углей, это связано в основном с тем, что еще в недавнем прошлом их потребление в качестве топлива для электростанций было незначительным. Такое положение создалось, в первую очередь, из-за более низкой калорийности и высокой влажности бурого угля, благодаря чему он окажется технологически более трудноприменимым в качестве топлива в сравнении, например, с каменным углем, а также из-за отдаленности основных запасов бурого угля от более развитых регионов нашей страны. Таким образом, на него как на топливо не обращали должного внимания. Однако в последние десятилетия в связи с истощением запасов каменного угля в Европейской части СССР необходимо было в полном объеме включить в баланс твердых топлив СССР и бурые угли Западной Сибири [1].

В число важнейших народнохозяйственных задач XI пятилетки включено превращение Канско-Ачинского буругольного бассейна, геологические запасы которого составляют 140 млрд. т, в топливную базу союзного значения и изыскание путей комплексного использования этих углей. Одной из возможностей утилизации обожженной минеральной части топлива — золы является применение ее в качестве сырьевого компонента при изготовлении специальных золопортландцементов. Настоящая статья посвящена изучению зависимости активности золопортландцементов от состава и свойств применяемой в цементе добавки золы бурого угля.

## Использованные материалы и методика исследования

В исследовании были использованы разные фракции зол бурых углей Назаровского, Березовского и Ирша-Бородинского месторождений. Пробы зол отобраны из разных типов котлов и золоулавливающих систем трех электростанций - Назаровской ГРЭС, Новосибирской ТЭЦ-3 и Красноярской ТЭЦ-1. Характеристика проб зол и их обозначение приводятся в таблице 1.

Золы изучались в проблемной лаборатории строительных материалов ТПИ, где они подвергались химическому, рентгеноструктурному, электронно-микроскопическому и гранулометрическому анализам. Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 с применением  $\text{CuK}\alpha$  излучения; электронно-микроскопический анализ - на сканирующем микроскопе "Тесла BS-300" и гранулометрический анализ на центробежном воздушном сепараторе "Бако". Удельная поверхность зол определялась на приборе ПСХ-2. Влияние добавки разных зол бурых углей на активность золопортландцементов изучалось с использованием клинкера Рижского цементного завода, имеющего средний для портландцементного клинкера минералогический состав:  $\text{C}_2\text{S}$  - 56 %,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  - 19 %,  $\text{C}_3\text{A}$  - 4 %,  $\text{C}_4\text{AF}$  - 16 % при содержании  $\text{R}_2\text{O}$  - 0,2 % и  $\text{SO}_3$  - 0,2 %.

Цементы изготовлялись при 15, 22,5 и 30%-ной добавке золы. Для сравнения с другими видами портландцементов были изготовлены сланцевольный портландцемент, портландцемент с добавкой каменноугольной золы и бездобавочный портландцемент. Для изготовления этих цементов применялись мельчайшая фракция сланцевой золы (Сз), полученная с Прибалтийской ГРЭС, и фракция каменноугольной золы (Кз) из 1-го поля электрофильтров Ладжинской ГРЭС.

Для изготовления цементов применялся совместный помол предварительно размолотого клинкера и добавки золы в течение 30 минут. При этом удельная поверхность клинкерной части цементов составила  $280 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а параметры зернового состава -  $d_5 = 15 \text{ мкм}$  и  $\sigma = 1,22$ . Во время помола к цементам добавлялся гипс в таком количестве, чтобы общее содержание  $\text{SO}_3$  в цементе составило 3,0 %.

Активность цемента определялась по ГОСТ 310.4-81. Кроме активности у цементов определялся также распыл раст-

## Характеристика отобранных проб зол разных бурь углей

Номер котла или блока	Время отбора пробы	Тип котла	Нагрузка котла, т пара/час	Система золоулавливания	Место отбора пробы	Обозначение золы
I	2	3	4	5	6	7

## I. Назаровская ГРЭС

A. Назаровский бурый уголь -  $Q_p^H = 13,3$  МДж/кг,  $A^C = 12\%$ ,  $W_p = 39\%$

Бл.4	12.09.77	ПК-38	270	БЦУ	общая течка	Наз <sub>4</sub> Ц <sub>0</sub> <sup>I</sup>
Бл.4	02.09.82	ПК-38	270	БЦУ	общая течка	Наз <sub>4</sub> Ц <sub>0</sub> <sup>II</sup>
Бл.5	12.09.77	ПК-38	270	электрофильтры	общая течка	Наз <sub>5</sub> Э <sub>0</sub> <sup>I</sup>
Бл.5	02.09.82	ПК-38	270	электрофильтры	общая течка	Наз <sub>5</sub> Э <sub>0</sub> <sup>II</sup>
Бл.7а	12.09.77	П-49	1600	электрофильтры	общая течка	Наз <sub>7а</sub> Э <sub>0</sub>
Бл.7а	04.02.75	П-49	1600	электрофильтры	I поле	Наз <sub>7а</sub> Э <sub>1</sub>
Бл.7а	04.02.75	П-49	1600	электрофильтры	2 поле	Наз <sub>7а</sub> Э <sub>2</sub>
Бл.7а	04.02.75	П-49	1600	электрофильтры	3 поле	Наз <sub>7а</sub> Э <sub>3</sub>

Б. Березовский бурый уголь -  $Q_p^H = 15,9$  МДж/кг,  $A^C = 7\%$ ,  $W_p = 33\%$

Бл.7б	02.09.82	П-49 (опытное сжигание)	1600	электрофильтры	I поле	Бер <sub>7б</sub> Э <sub>1</sub>
Бл.7б	02.09.82	П-49 (опытное сжигание)	1600	электрофильтры	2 поле	Бер <sub>7б</sub> Э <sub>2</sub>

1	2	3	4	5	6	7
Вл. 76	02.09.82	П-49 (опытное сжигание)	1600	электрофилтеры	3 поле	Вер, 70ЭЗ
<p>П. Новосибирская ТЭЦ-3. 1У очередь  Назаровский бурый уголь - <math>Q_p^H = 14,1</math> МДж, <math>A^C = 12\%</math>, <math>W_p = 38\%</math></p>						
Котел 10	13.09.77	котел Ш-5	320	электрофилтеры	общая точка	Нов, 10Э0
<p>Ш. Красноярская ТЭЦ-1  Ирма-Бородинский уголь - <math>Q_p^H = 15,9</math> МДж/кг, <math>A^C = 9\%</math>, <math>W_p = 33\%</math></p>						
Котел 16	06.09.77	котел ШК-10Ш-2	195	БЦ Р-250 4-160	общая точка	Кур, 15Ц0

ворного конуса на встряхивающем столике при  $V/C = 0,40$ , характеризующий пластифицирующие свойства добавки золы.

## Результаты испытаний

### а) Свойства примененных зол

Химический состав примененных в исследовании зол приводится в табл. 2. Как видно из таблицы, все исследуемые золы являются основными - содержание  $CaO$  в них колеблется в пределах от 25 до 38 %. Золой назаровских и березовских углей имеют примерно одинаковое содержание  $CaO$ , однако по содержанию  $CaO_{св}$  назаровские золы превосходят березовские - содержание  $CaO_{св}$  в них соответственно 4-6 и 2-3 %. В то же время содержание  $SO_3$  в березовских золах больше, чем в назаровских - 6-7 и 3-5 % соответственно. Причиной этого является связывание  $CaO$  в состав ангидрита, которого в березовской золе почти в два раза больше. Из электронно-микроскопического исследования, проведенного автором, следует, что сульфатные фазы ( $CaSO_4$  и  $K_2SO_4$ ) накапливаются на поверхности частиц золы в виде коротких гексагональных призм-столбиков, на что указывает В. Рихарти [2]. Зола Ирша-Бородинского угля, полученная с Красноярской ТЭЦ-1, имеет сравнительно малое содержание  $CaO$  (25 %) при довольно высоком содержании  $CaO_{св}$  (5,8 %). Содержание последнего составляет примерно 25 % от общего содержания  $CaO$ , так как в случае назаровских зол этот показатель находится в пределах 15-20 %, а в случае березовских зол - 6-10 %. Зола Ирша-Бородинского угля характеризуется также малым содержанием  $SO_3$  - менее 1 %. Это вызвано тем, что в минеральной части данного топлива содержится несколько меньше пирита ( $Fe_2S$ ), о чем свидетельствует и несколько меньшее содержание железосодержащих соединений в золе. Поэтому при горении образуется и небольшое количество  $SO_2$ , которая соединяясь с  $CaO$ , образовала бы ангидрит. На недостаток  $SO_2$  указывает и сравнительно высокое содержание несвязанной, свободной извести, а также кальцита, который образовался при соединении части  $CaO$  и  $CO_2$ .

В бурогольных золах можно по рентгенограммам выделить 3 группы фаз, которые в процессе гидратации золопортландцемента ведут себя по-разному. Во-первых, это активные

## Химический состав фракций зол разных бурых углей

Обозначение	Растворимая в 3% HCl часть						Нерастворимый остаток	Нерастворимая в 3% HCl часть								П.п.п					
	SiO <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			CaO		MgO											
	2	3	4	5	6	7		8	9	10	11	12	13	14	15			16	17		
Наз <sub>5</sub> О <sup>1</sup> II	9,02	6,94	8,16	36,07	4,06	32,40	22,32	3,09	4,65	2,00	0,34	2,63	5,9	-	-	-	0,65				
Наз <sub>5</sub> О	8,43	11,73	5,52	32,49	4,02	34,54	21,37	8,54	2,33	2,00	0,30	2,63	5,1	-	-	-	0,15				
Наз <sub>4</sub> О <sup>1</sup> II	8,20	11,01	8,15	38,25	4,56	25,22	19,65	3,10	1,23	1,02	0,22	3,02	9,1	-	-	-	0,89				
Наз <sub>4</sub> О	7,70	11,22	7,74	31,09	4,38	35,45	24,76	5,54	3,23	1,55	0,37	1,67	6,1	-	-	-	0,22				
Наз <sub>7</sub> О <sup>2</sup>	9,32	7,66	9,16	34,21	3,87	29,73	20,03	2,13	4,75	2,04	0,51	5,42	3,4	-	-	-	0,74				
Наз <sub>7</sub> О <sup>1</sup>	9,78	7,93	6,46	31,09	2,96	36,58	27,00	3,30	5,19	0,92	0,17	4,58	4,9	-	-	-	0,24				
Наз <sub>7</sub> О <sup>2</sup>	9,80	8,06	6,56	30,13	2,85	36,34	25,79	3,47	4,50	1,88	0,70	5,10	4,7	-	-	-	0,16				
Наз <sub>7</sub> О <sup>3</sup>	9,98	9,08	6,19	32,50	3,35	33,47	24,95	2,72	4,67	0,91	0,22	5,20	5,4	-	-	-	0,21				
Бер <sub>7</sub> О <sup>1</sup>	9,42	11,94	9,40	30,01	3,53	26,47	15,84	6,43	2,22	1,66	0,32	6,47	2,4	-	-	-	0,84				
Бер <sub>7</sub> О <sup>2</sup>	9,33	10,87	7,34	30,35	3,57	30,51	21,09	5,11	2,31	1,66	0,34	5,90	1,8	-	-	-	0,84				
Бер <sub>7</sub> О <sup>3</sup>	8,87	12,41	8,14	30,74	4,09	26,67	16,56	5,98	2,27	1,47	0,39	6,28	3,0	-	-	-	1,87				
Нов <sub>1</sub> О <sup>2</sup>	7,80	10,91	6,73	38,40	4,79	25,90	17,93	4,33	1,68	1,56	0,40	3,36	8,7	-	-	-	1,55				
Кра <sub>15</sub> О	7,63	5,55	3,62	24,98	4,35	48,95	41,06	2,48	2,79	2,21	0,41	0,82	5,8	-	-	-	3,68				

фазы - свободная известь, ангидрит,  $\beta$ - $C_2S$ , двухкальциевый феррит, во-вторых, малоактивные фазы - стеклофаза, периклаз, магнетит, гематит и, в-третьих, инертные фазы - в основном  $\alpha$ -кварц. Распределение этих фаз можно определить при анализе растворимой и нерастворимой частей. Растворимая часть зол бурых углей, судя по химическому анализу и рентгенограммам, складывается в основном из ангидрита,  $\beta$ - $C_2S$ ,  $C_2F$ , стекловидной фазы и периклаза, а нерастворимая часть - из  $SiO_2$ , представленного в основном в виде  $\alpha$ -кварца.

Т а б л и ц а 3

Зерновой состав фракций зол разных бурых углей и зол, примененных для сравнения - Сз и Кз

Обозначение	Удельная поверхность, $m^2/kg$	Параметры зернового состава	
		медианный размер зерен, мкм	неоднородность зернового состава,
Наз <sub>5</sub> Э <sub>0</sub> <sup>I</sup>	121	25	1,18
Наз <sub>5</sub> Э <sub>0</sub> <sup>II</sup>	184	21	1,26
Наз <sub>4</sub> Ц <sub>0</sub> <sup>I</sup>	156	18	1,06
Наз <sub>4</sub> Ц <sub>0</sub> <sup>II</sup>	253	12	0,95
Наз <sub>7а</sub> Э <sub>0</sub>	264	15	1,01
Наз <sub>7а</sub> Э <sub>1</sub>	258	16	1,15
Наз <sub>7а</sub> Э <sub>2</sub>	254	15	1,06
Наз <sub>7а</sub> Э <sub>3</sub>	298	12	0,95
Бер <sub>7б</sub> Э <sub>1</sub>	308	13	1,20
Бер <sub>7б</sub> Э <sub>2</sub>	310	12	1,23
Бер <sub>7б</sub> Э <sub>3</sub>	313	12	1,26
Нов <sub>10</sub> Э <sub>0</sub>	295	12	1,14
Кра <sub>15</sub> Ц <sub>0</sub>	191	20	1,22
Сз	385	7,5	0,82
Кз	231	13,0	1,05

Активность зол по погашению извести, определенная по ГОСТ 6269-63 с учетом  $CaO$ , входящего из золы в раствор, у назаровских и березовских зол - 75-85 мг/г и у ирша-боро-

динской золы - 58 мг/г. Содержание кокса, доля которого в потере при прокаливании по данным В. Рихарта [2] составляет в среднем 70-80 %, во всех золах ниже 1,5 %.

Как видно из таблицы 3, удельная поверхность зол находится в пределах от 180 до 380 м<sup>2</sup>/кг. Удельная поверхность золы зависит в основном от способа подготовки топлива, условий его сжигания и схемы золоулавливания.

Наиболее важным показателем зернового состава золы с точки зрения ее применения в качестве добавки к портландцементу является распределение частиц по размерам, так как от этого зависит пластифицирующий эффект золы. Как видно из таблицы 3, медианный размер частиц рассмотренных зол колеблется в пределах от 12 до 25 мкм, а неоднородность зернового состава - в пределах от 0,95 до 1,26, причем более низкие показатели наблюдаются у назаровских зол - 0,95-1,15, а более высокие - у березовских зол - 1,20-1,26. По данным автора, на основе электронно-микроскопических исследований следует, что в последних очень много мелких частиц диаметром около 1 мкм, что и повышает неоднородность зернового состава золы.

Свойства зол, примененных для сравнения - Сз и Кз, приведены в табл. 3 и 4.

Т а б л и ц а 4

Химический и фазовый состав зол, примененных для сравнения

Обозначение	С о д е р ж а н и е , %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO <sub>св</sub>	Активной стекловидной фазы	Нерастворимого остатка в 3 % HCl
Сз	32,8	10,3	4,4	31,8	2,5	4,4	9,6	7,2	31,2	26,6
Кз	51,7	23,7	12,1	3,9	1,2	2,8	0,5	нет	нет	87,4

Активность по поглощению извести для Сз - 165 мг/г и Кз - 55 мг/г. Зола сланца-кукерсита несгоревшего топлива не содержала, в золе каменного угля его содержание составляло 0,52 %.

## б) Свойства золопортландцементов

Как видно из таблицы 5, золопортландцементы являются пластифицированными. При этом золы разных углей влияют на водопотребность по-разному, в зависимости, в основном, от тонкости и зернового состава золы, а также от формы и характера поверхности частиц золы.

Из рассмотренных зол бурых углей наибольшую пластифицирующую способность имеют золы назаровского угля - пластичность стандартного раствора из этих золопортландцементов увеличивается в среднем на 1,5-4 мм на каждые 5 % добавки. При этом большую пластифицирующую способность имеют золы из котла П-49, а меньшую - золы из котлов ПК-38 блоков 4 и 5. Значительно меньше влияют на пластифицированность цемента березовские золы - распыл растворного конуса соответствующих золопортландцементов увеличивается на 0,7-1,5 мм на каждые 5 % добавки. Золы, примененные для сравнения (сланцевая и каменноугольная), имеют наибольшую пластифицирующую способность - пластичность раствора повышается на 1 мм на каждый 1 % добавки.

При сравнении пластифицирующей способности разных зол с параметрами их зернового состава можно заметить тесную связь, особенно с неоднородностью зернового состава. Чем неоднороднее зерновой состав золы, тем меньше и ее пластифицирующая способность.

Гидравлическая активность золопортландцементов приводится в таблице 5. Как видно из таблицы, у некоторых золопортландцементов с увеличением содержания золы в цементе гидравлическая активность будет падать, у некоторых сохраняется на одном и том же уровне, а у некоторых - повышается. Наибольшее падение - на 14 МПа, наблюдается у золопортландцементов с добавкой красноярской золы  $Kp_5C_0$ .

Снижение, правда, в меньшей степени наблюдается и у золопортландцементов с добавкой более крупных зол углей Назаровского месторождения -  $Наз_5Э_0$ . В этом случае гидравлическая активность снижается на 1-4 МПа при 15%-ной добавке и на 4-8 МПа при 30%-ной добавке золы. Это обусловлено, в первую очередь, небольшой тонкостью и малой активностью золы.

Т а б л и ц а 5  
Гидравлическая активность золопортландцементов

Состав цемента, % клин-кер	добавка		Распływ конуса при В/Ц = 0,40, мм	В/Ц при II3-II5 мм	Гидравлическая активность, МПа в возрасте 28 суток	
	гипс	зола			при сжатии	при изгибе
1	2	3	4	5	6	7
93,6	6,2	нет	III	0,4I	44,5	6,4
		Наз <sub>5Э<sup>I</sup></sub> <sub>0</sub>				
79,4	5,5	I5	II7	0,39	44,2	6,7
72,3	5,2	22,5	I20	0,37	4I,5	6,6
65,2	4,8	30	I27	0,36	40,9	6,4
		Наз <sub>5Э<sup>II</sup></sub> <sub>0</sub>				
79,6	5,4	I5	II5	0,40	40,4	6,4
72,5	5,0	22,5	II8	0,39	39,4	6,2
65,4	4,6	30	I2I	0,38	36,7	5,6
		Наз <sub>4Ц<sup>I</sup></sub> <sub>0</sub>				
79,2	5,8	I5	II9	0,39	47,1	6,5
72,0	5,5	22,5	I22	0,38	44,2	6,4
64,7	5,3	30	I26	0,37	42,3	6,2
		Наз <sub>4Ц<sup>II</sup></sub> <sub>0</sub>				
79,3	5,7	I5	I22	0,38	48,0	6,6
72,1	5,4	22,5	I22	0,38	46,1	6,4
64,8	5,2	30	I23	0,38	45,8	6,3
		Наз <sub>7аЭ<sup>0</sup></sub>				
8I,1	3,9	I5	I24	0,38	48,5	6,6
74,4	3,1	22,5	I30	0,37	47,6	6,4
67,9	2,1	30	I34	0,36	45,6	6,3
		Наз <sub>7аЭ<sup>I</sup></sub>				
8I,1	3,9	I5	II9	0,39	44,9	6,4
74,4	3,1	22,5	I2I	0,38	44,3	6,4
67,9	2,1	30	I25	0,37	43,9	6,2
		Наз <sub>7аЭ<sup>2</sup></sub>				
8I,1	3,9	I5	I2I	0,38	47,3	6,3

I	2	3	4	5	6	7
74,4	3,1	22,5	I24	0,38	45,9	6,6
67,9	2,1	30	I28	0,37	45,0	6,2
Наз <sub>7а</sub> Э <sub>3</sub>						
81,2	3,8	15	I22	0,38	48,9	6,6
74,5	3,0	22,5	I27	0,37	48,3	6,6
68,0	2,0	30	I30	0,36	48,1	6,5
Нов <sub>10</sub> Э <sub>0</sub>						
79,9	5,1	15	II5	0,40	45,2	6,4
72,9	4,6	22,5	II9	0,39	44,8	6,1
65,9	4,1	30	I25	0,37	45,4	6,0
Бер <sub>76</sub> Э <sub>1</sub>						
80,9	4,1	15	II3	0,40	47,9	6,3
74,4	3,1	22,5	II6	0,39	47,0	6,1
67,9	2,1	30	I20	0,38	46,4	5,9
Бер <sub>76</sub> Э <sub>2</sub>						
80,7	4,3	15	II6	0,39	47,3	5,9
72,4	3,3	22,5	II8	0,38	47,0	5,8
67,6	2,4	30	I22	0,36	48,1	5,6
Бер <sub>76</sub> Э <sub>3</sub>						
80,8	4,2	15	II3	0,40	47,3	6,5
74,4	3,1	22,5	II5	0,40	46,7	6,4
67,9	2,1	30	II5	0,40	46,4	6,5
Кра <sub>15</sub> Ц <sub>0</sub>						
79,0	6,0	15	II4	0,40	44,6	6,5
71,6	5,9	22,5	II2	0,40	39,4	5,7
64,3	5,7	30	II5	0,40	29,2	5,0
Лад <sub>5</sub> Э <sub>1</sub>						
65,6	4,4	30	I43	0,35	39,4	6,0
мельч. фр. зола слан- ца-куккерсита						
70	-	30	I46	0,35	52,6	7,5

Повышенную в сравнении с бездобавочным портландцементом гидравлическую активность имеют золопортландцементы с добавкой назаровских и березовских зол, полученных

с разных полей электрофильтров 7-го энергоблока (котел П-49). При этом наибольшая прочность наблюдается, как правило, в случае 15%-ной добавки золы. При этом содержании добавки ослабляющее влияние частиц золы, еще не вступивших в реакцию, не превышает положительно-го влияния от снижения В/Ц и уплотнения структуры мелкими частицами золы. При этом, чем больше тонкость фракции золы, тем меньше понижение гидравлической активности с увеличением содержания добавки в цементе (см. табл. 5 цемента с добавкой зол Наз<sub>7Э3</sub> и Бер<sub>7Э3</sub>).

Наиболее повышенную гидравлическую активность в сравнении с бездобавочным цементом имеют золопортландцементы с добавкой зол Наз<sub>7Э3</sub>. Повышение гидравлической активности в этом случае составляет в среднем 10 % (3-4 МПа). Это обусловлено помимо снижения В/Ц (на 0,03-0,05) и положительным влиянием зольного компонента на структуру цементного камня - в реакции образуется дополнительное количество новообразований (в основном гидросиликатов кальция), также происходит некоторое уплотнение структуры от расширения, в среднем на 0,05-0,07 % при гашении содержащейся в золе свободной извести. Примерно такое же влияние зольного компонента наблюдается и у других фракций данной золы, правда, особенно в случае золы Наз<sub>7Э1</sub>, в меньшей степени.

## В ы в о д ы

1. Влияние добавки золы бурого угля на гидравлическую активность цемента предопределяется в основном

а) гранулометрическим составом золы, в первую очередь, неоднородностью зернового состава, от чего зависит пластифицирующая способность золы, а также медианным размером золы, от чего зависит степень заполнения частицами золы пространства между клинкерными частицами;

б) тонкостью и активностью золы, от чего зависят время и степень вступления зольного компонента в реакцию.

2. При добавлении к портландцементному клинкеру фракций золы, полученных с разных полей электрофильтров 7-го энергоблока Назаровской ГРЭС при сжигании как назаровских,

так и березовских бурых углей, гидравлическую активность цемента можно повысить в среднем на 8 % (3-4 МПа). При этом наилучшие результаты получаются при использовании фракций зол из последних полей электрофильтров (из 2-го и 3-го) при содержании золы в цементе от 15-25 %.

3. При добавлении к портландцементу более крупной золы (Наз<sub>4</sub>Ц<sub>0</sub> и Наз<sub>5</sub>Э<sub>0</sub>) наблюдается снижение гидравлической активности цемента, особенно, при больших дозировках золы. Такие цементы в среднем на 10 % (4-5 МПа) уступают по гидравлической активности бездобавочным цементам.

### Л и т е р а т у р а

1. С а в и н к и н а М.А., Л о г в и н е н к о А.Т. Зола Канско-Ачинских бурых углей. Новосибирск, Наука, Сиб. отд., 1979. 164 с.

2. R i c h a r t z W. Zusammensetzung und Eigenschaften von Flugaschen. - Zement, Kalk, Gips, 1984, vol. 37, N 2, p. 62-71.

H. Joon

#### The Influence of the Brown-coal Fly Ash Additive on the Activity of Ash Portland Cement

#### Summary

The article examines the possibilities of the utilization of brown-coal fly-ash fractions as a mineral additive to Portland cement. The fly-ashes of Nazarovo, Beryozovo and Irsha-Borodinsk brown-coals were examined. Chemical, X-ray, electron-microscopic and granulometric analyses on the fractions of fly-ashes were accomplished.

It has been established that the additives of 15 to 25 % of the finer fractions of brown-coal fly-ash are capable to increase the activity of Portland cement for about 3...4 МПа.



О ПРОЦЕССАХ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ХОДЕ ТВЕРДЕНИЯ  
В МИКРОСТРУКТУРЕ ВЫСОКОАЛЮМИНАТНОЙ  
ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОЙ ПАСТЫ

Процессы, происходящие в микроструктуре отдельных золопортландцементных паст, изучены довольно основательно, в частности, в работах Г.И. Горчакова [1], З.Б. Энтина [2], В.Х. Кикаса и Э.Ю. Пиксарва [3], М. Кокубу и Д. Ямада [4], Р. Ковача [5] и др. В то же время какого-нибудь сравнительного исследования процессов гидратации золопортландцементов, изготовленных с добавками фракций зол разных твердых топлив, до сих пор не проведено. В настоящей статье изучены процессы, происходящие в ходе твердения в микроструктуре золопортландцементной пасты с применением сланцезольного портландцемента (СзЩ) и для сравнения портландцемента с добавкой каменноугольной золы (КзЩ).

Экспериментальная часть

Золопортландцементы изготавливались в лаборатории с использованием высокоалюминатных клинкеров, так как при гидратации цементов из таких клинкеров в морфологии и микроструктуре происходят более заметные изменения, чем при гидратации цементов из низкоалюминатных клинкеров. Эти изменения, в свою очередь, сильно сказываются на стойкости бетонов, изготовленных на основе таких цементов. С целью изучения механизма этих изменений в исследовании и были применены высокоалюминатные цементы. Химико-минералогический состав клинкеров приводится в таблице I.

В качестве добавок к портландцементам в исследовании использовали фракцию летучей золы сланца-кукерсита класса Ф 5 с модулем качества  $5,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , являющуюся компонентом

сланцевозольного портландцемента (СзЩ), а из более распространенных видов зол твердых топлив - добавку каменноугольной летучей золы.

Т а б л и ц а 1

Клинкер	Минералогический состав, %				Содержание, %	
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
К-1	59	21	15	3	0,1	0,1
К-П	40	26	16	15	0,4	0,1

Проба фракции сланцевой золы (Сз) была отобрана на Прибалтийской ГРЭС с 3-го поля электрофильтров 6-го котла, а проба каменноугольной золы (Кз) - с 1-го поля электрофильтров 5-го котла Ладыйинской ГРЭС, сжигающей газосы и длинно-пламенные угли донецкого бассейна. Золы подвергались химическому, рентгеноструктурному и гранулометрическому анализу. Гранулометрический анализ проводился на центробежном воздушном сепараторе "Бако". Характеристика применяемых зол приведена в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Обозначение	Содержание, %								M <sup>2</sup> /кг	d <sub>s</sub> , мкм	Неоднородность зерн. состава, σ
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO <sub>об.</sub>			
Сз	32,8	10,3	4,4	31,8	2,5	4,4	9,6	7,2	385	7,5	0,82
Кз	51,7	23,7	12,1	3,9	1,2	2,8	0,5	нет	231	13,0	1,05

Содержание кокса в Кз - 0,53 %, а Сз его не содержит. Содержание нерастворимого в 3 % HCl остатка в Сз - 26,2 %, а в Кз - 87,4 %; содержание активной стекловидной фазы [6] в Сз - 31,2 %, а Кз ее не содержит. Активность по поглощению извести у Сз и Кз соответственно 165 мг/г и 55 мг/г.

Фазовый состав зол определялся по рентгеноструктурному анализу на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 с применением СиKα-излучения. Содержащиеся в исследуемых золах фазы по их способности участвовать в процессах гидратации можно сгруппировать следующим образом: активные фазы - свободная известь, ангидрит, клинкерные минералы, активная стекловид-

ная фаза, которые встречаются в сланцевой золе; малоактивные фазы – стеклофаза, входящая в состав нерастворимого в 3 % HCl остатка, магнетит, гематит, периклаз и т.п., которые встречаются в обеих примененных золах, и инертные фазы – в основном  $\alpha$ -кварц, а также муллит, анортит, которые типичны для каменноугольной зола.

К портландцементу (Щ) и портландцементу с добавкой каменноугольной зола (КзЩ) добавлялся гипс в таком количестве, чтобы содержание  $SO_3$  в цементе в расчете на его клинкерную часть составляло 3,0 %. Цементы с 30%-ной добавкой зола изготовлялись в лабораторной шаровой мельнице совместным помолом компонентов в течение 50 минут. При этом удельная поверхность размолотого параллельно с золопортландцементом клинкера составила  $280 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Исследования проводились на цементных пастах с В/Ц = 0,3, твердевших при  $20^\circ\text{C}$  и 100 % относительной влажности.

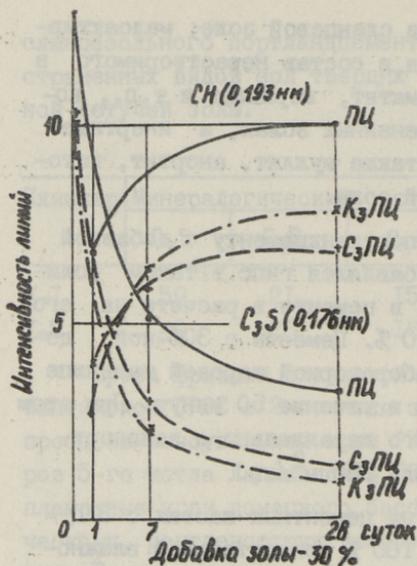
Фазовый состав цементной пасты определялся в возрасте 1,7 и 28 суток на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 с применением  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

По рентгенограммам определялось как качественно, так и количественно (по относительной интенсивности пиков) содержание кристаллических фаз, таких как портландит, этрингит, моносulfат, гидроалюминаты кальция, трехкальциевый силикат и алюминат, а по "галло" с межплоскостным расстоянием  $d = 0,304 \text{ нм}$  относительное содержание субмикросталлических гидросиликатов кальция, т.н. "гидросиликатной массы".

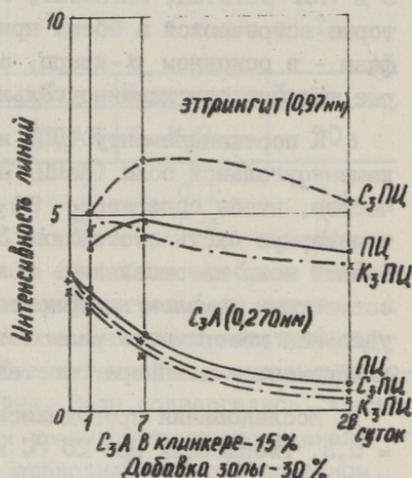
#### Результаты исследований

Изменение интенсивности основных пиков кристаллических фаз на рентгенограммах приводится на фиг. 1 и 2, а рентгенограммы в диапазоне алюминатных соединений (6-14  $2\theta$   $\text{CuK}\alpha$ ) на фиг. 3.

Из полученных рентгенограмм выяснилось, что в сравнении с Щ-камнем в золопортландцементном камне образуется больше субмикросталлических гидросиликатов кальция, дающих галло с межплоскостным расстоянием  $d = 0,304 \text{ нм}$ .



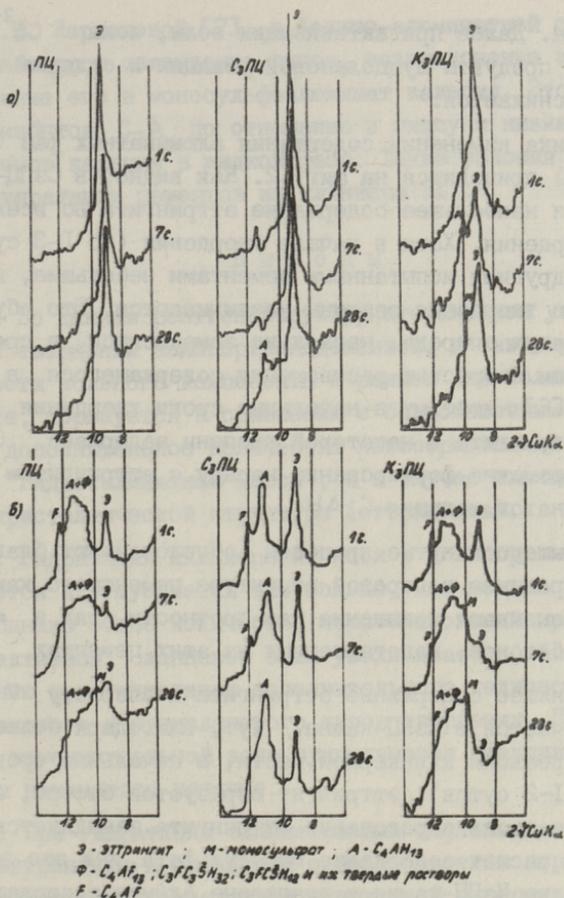
Фиг. 1. Изменение интенсивности линий  $C_3S$  (0,176 нм) и  $SH$  (0,123 нм) на рентгенограмме в ходе твердения цементов разного состава.



Фиг. 2. Изменение интенсивности линий этtringита (0,97 нм) и  $C_3A$  (0,27 нм) на рентгенограмме в ходе твердения цементов разного состава.

При использовании К<sub>3</sub>ПЦ это обусловлено повышением т.н. "истинного" В/Ц, благодаря чему доля воды для гидратации клинкера увеличивается и степень гидратации клинкерной части повышается. Кроме того доступ воды к месту гидратации облегчается благодаря тому, что зольные частицы раздвигают клинкерные зерна и образуется дополнительное пространство, обеспечивающее миграцию жидкой фазы. В более поздние сроки твердения активизируется и зольный компонент, в результате чего образуется дополнительное количество продуктов пуццолановой реакции, входящих в состав "гидросиликатной массы".

У С<sub>3</sub>ПЦ уже с первых суток в реакции участвует и зольный компонент, в результате чего доля воды для гидратации клинкерной части меньше, чем у К<sub>3</sub>ПЦ. Однако благодаря вступлению в реакцию активной стекловидной фазы, характеризующейся шлаковым и пуццолановым твердением, образуется дополнительное количество "гидросиликатной массы" и галло при  $d = 0,304$  нм увеличивается. Такой механизм реакции зольных цементов подтверждается и кинетикой изменения содержания  $C_3S$  и  $Ca(OH)_2$  в цементном камне. Как видно из фиг. I,



Фиг. 3. Рентгенограммы твердевшего во влажных условиях цементного камня из цементов разного состава на а) клинкере К-1 ( $C_3A=15\%$ ;  $C_4AF=3\%$ ,  $C_3S=59\%$ ); б) клинкере К-П ( $C_3A=16\%$ ;  $C_4AF=15\%$ ;  $C_3S=40\%$ ).

содержание  $C_3S$  при гидратации зольных цементов снижается более, чем у ПЦ, в то же время содержание  $Ca(OH)_2$  увеличивается у разных видов цементов по-разному. Наибольшее содержание  $Ca(OH)_2$  наблюдается в ПЦ-камне, причем с увеличением возраста оно повышается. В С<sub>3</sub>ПЦ-камне относительное содержание  $Ca(OH)_2$  ниже, поскольку при введении добавки общее содержание способной к кристаллизации  $CaO$  уменьшается. В К<sub>3</sub>ПЦ-камне содержание  $Ca(OH)_2$  повышается в возрасте до 7 – 10 суток, пока зольный компонент еще не активизировался и  $Ca(OH)_2$ , выделяющаяся при гидролизе  $C_3S$ , кристаллизуется

из раствора. Далее при активизации золы, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  связываются в продукты пуццолановой реакции и содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  снижается.

Кинетика изменения содержания алюминатных фаз ( $\text{C}_3\text{A}$  и этtringита) приводится на фиг. 2. Как видно, в КзЩ-камне наблюдается наибольшее содержание этtringита во всех возрастах твердения. Хотя в начале твердения (до 1-3 суток) разницы с другими испытанными цементами небольшие, в ходе дальнейшего твердения разницы увеличиваются. Это обусловлено, в первую очередь, несколько замедленной, в сравнении с гипсом скоростью растворения содержащегося в золе ангидрида [6], поэтому в начальные сроки твердения образование этtringита в некоторой степени задержано. Одновременно возможно формирование наряду с этtringитом и гидроалюминатов кальция  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ .

Все вышеупомянутые процессы обуславливают благоприятные превращения в поровой структуре цементного камня и тем самым вызывают повышение как прочности, так и морозостойкости бетонов, изготовленных на этих цементах.

Наименьшее содержание этtringита к возрасту 7 - 28 суток отмечается в КзЩ-камне. Тут, благодаря более интенсивной реакции клинкерной части, в начальные сроки твердения (до 1-2 суток), этtringит образуется быстро, а в более поздние сроки образование этtringита замедляется. Одновременно растет содержание моносульфата, как это видно из рентгенограмм КзЩ-камня в диапазоне алюминосодержащих фаз (фиг. 3).

При сравнении процессов гидратации цемента, изготовленных из клинкеров KI и KII, можно отметить следующие особенности. В случае клинкера KI к 3-7 суткам большая часть  $\text{SO}_3$  израсходована и начинается формирование  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  и моносульфата (фиг. 3,а). Одновременно содержание этtringита снижается (фиг. 2). В клинкере KII, где  $\text{SO}_3$  реагирует как с  $\text{C}_3\text{A}$ , так и с  $\text{C}_4\text{AF}$ , его относительное содержание в сравнении с KI будет ниже и, как видно из фиг. 3б, содержание этtringита с увеличением возраста быстро уменьшается. Одновременно ускоряется формирование гексагональных кристаллов моносульфата и  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  и их твердых растворов с ферритами (моносульфоферрит,  $\text{C}_4\text{FH}_{13}$ ). Как пока-

зано З.М. Ларионовой [7], в белито-алюминатной системе происходит быстрое связывание гипса, возникновение этtringита и превращение его в моносульфалюминат кальция. Этому способствует избыток  $C_2A$  по отношению к гипсу и низкая концентрация ионов кальция в жидкой фазе. Такие условия существуют и при гидратации цементов из клинкера КII.

## Выводы

1. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что при твердении золопортландцементов, в зависимости от активности зольного компонента в раннем или более позднем возрасте, образуется в сравнении с бездобавочным портландцементом дополнительное количество новообразований, входящих в состав "гидросиликатной массы", и в случае сланцевой золы также кристаллической структуры (этtringита).

2. Гидратация клинкерной части в золопортландцементов ускоряется и углубляется тем больше, чем меньше активность золы. Однако общее количество новообразований при введении более активной, сланцевой золы увеличивается, благодаря образованию при гидратации дополнительного количества продуктов шлакового и пуццоланового типов твердения. При гидратации же каменноугольной золы пуццолановая реакция на частице золы начинается позднее.

3. При гидратации сланцевольных портландцементов образование этtringита в сравнении с бездобавочным портландцементом задерживается вследствие пониженной скорости растворения ангидрита. Это ведет к более полному заполнению пор, что приводит к благоприятному изменению структуры пористости, в результате чего повышается как прочность, так и морозостойкость бетонов.

## Литература

1. Горчаков Г.И., Набоков А.Б., Пригула С.Ф. Структура и морозостойкость гидротехнического бетона с добавкой золы-уноса ТЭС. - В сб.: Добавки к гидротехн. бетонам.: Тр. коорд. совещ. по гидротехн. бетонам. Л., Энергия, вып. IIB, с. 80-84.

2. Энгин З.Б., Яшина Е.Т., Лепешенкова Г.Г., Рязанцева Н.З. О гидратации и твердении

цементов с золой. - В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента (Москва 1974). М., Стройиздат, 1976, т. 3, с. 95-98.

3. К и к а с В.Х., П и к с а р в Э.Ю. О гидратации мельчайших фракций летучей золы сланца-кукерсита. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1971, № 272, с. 49-67.

4. К о к у б у М., Я м а д а Д. Цементы с добавкой золы-уноса. - В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента (Москва 1974). М., Стройиздат, 1976, т. 3, с. 83-93.

5. К о в а ч Р. Процессы гидратации и долговечность зольных цементов. - В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента (Москва 1974). М., Стройиздат, 1976, т. 3, с. 99-102.

6. К и к а с В.Х., Н у р м В.З., П и к с а р в Э.Ю. О характере гидравлической активности сланцевых зол. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1971, № 308, с. 43-63.

7. Л а р и о н о в а З.М. Устойчивость этtringита в цементных системах. - В кн.: VI Междунар. конгресс по химии цемента (Москва 1974). М., Стройиздат, 1976, т. 2, кн. I, с. 168-170.

Processes Taking Place in the Microstructure of  
High-aluminous Fly-ash Portland Cement Paste

## Summary

The article deals with the formation of microstructure during the hardening of ash Portland cement (APC) pastes at  $+20^{\circ}\text{C}$  and 100 % RH.

High-aluminous clinkers have been used for the preparation of Portland cements of various composition. The investigations have been accomplished on the cement pastes at  $W/C = 0,3$ , which were subjected to X-ray diffraction analyses. During these analyses the occurrence of various phases in cement paste as well as their relative amount (according to the intensity of pikes on X-ray diffraction diagrams) were determined.

As revealed, the pastes made of different cements contained different amounts of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ettringite and other crystalline constituents at various stages of hydration.

It has been pointed out, that the structure formation processes of APC-paste differ from those of Portland cement paste. The difference is caused by the fact that fly-ashes contain various phases with different activity, which take part and prevail in hydration processes at different stages.



ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО  
ЦЕМЕНТА НА СТОЙКОСТЬ ПРОПАРЕННОГО БЕТОНА  
В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

В производстве цементов при их помоле по техническим и экономическим соображениям часто используются минеральные добавки к портландцементному клинкеру, которые позволяют не только заметно снизить их стоимость, но главным образом изменить состав цемента в нужном направлении. Как известно, пропаренные бетоны имеют пониженную стойкость против коррозии в сравнении с бетонами нормального твердения, поскольку с увеличением температуры твердения растет объем макрокапилляров, по которым в основном происходит миграция воды и агрессивных растворов в бетоне. С другой стороны, стойкость бетона зависит от содержания  $C_3A$  в цементе. Одной из возможностей повысить стойкость пропаренного бетона против сульфатной коррозии является применение цементов с добавками, снижающими содержание клинкерного минерала  $C_3A$  в цементе и, одновременно, способствующими получению плотного бетона.

В связи с вышесказанным, в настоящей статье рассмотрено влияние используемых в качестве добавок в цементе кварцевого песка и трепела в сочетании с мельчайшей фракцией летучей золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита на стойкость пропаренных бетонов в сульфатных растворах. Результаты изучения сульфатостойкости трехкомпонентных сланцезольных портландцементов, содержащих добавку трепела, и трехкомпонентных сланцезольных цементов с микронаполнителем, в качестве которого использовался кварцевый песок, приводятся в сравнении с портландцементом (ПЦ), сульфатостойким портландцементом и сланцезольным портландцементом ( $C_3ПЦ$ ) с 30%-ной добавкой золы, т.е. с сульфатостойким  $C_3ПЦ$ .

Для изготовления цементов использовался рядовой клинкер цементного завода "Пунане Кунда". Гипс добавлялся только при изготовлении ПЦ с таким расчетом, чтобы содержание  $SO_3$  в цементе составило 3,0 %. В качестве зольной добавки использовались две фракции летучих зол сланца-кукерсита из электрофильтров котлоагрегатов первой очереди Прибалтийской ГРЭС, имеющие удельную поверхность соответственно А - 403 и В - 400  $m^2/kg$ . Химические показатели использованных зол, клинкера и сульфатостойкого ПЦ приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Химико-минералогический состав использованного клинкера и цемента и химический состав зол

Составляющие	Клинкер завода "Пунане Кунда"	Сульфатостойкий портландцемент з-да "Большевик"	Мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС	
			А	В
$SiO_2$	21,02	22,79	32,96	32,14
$Fe_2O_3$	3,59	5,01	5,42	4,55
$Al_2O_3$	5,65	4,83	8,61	9,94
$CaO$	61,94	64,18	30,60	33,64
$MgO$	4,65	1,34	2,86	3,10
$K_2O$	1,20	0,31	5,60	5,27
$Na_2O$	0,10	0,09	0,25	0,10
$SO_3$	1,29	0,57	10,44	9,52
$CaO_{св}$	0,45		6,5	9,2
$CO_2$			1,62	1,42
$C_3S$	49	46		
$C_2S$	23	28		
$C_3A$	8	4		
$C_4AF$	11	15		

Цементы изготовлялись совместным помолом компонентов при одинаковой длительности помола. Данные по составу, обозначения и некоторые показатели исследуемых цементов приведены в табл. 2.

Стойкость цементов против сульфатной коррозии изучалась на мелкозернистых бетонах, изготовленных по ГОСТ 310.4-81

при равном распыле конуса II3-II5 мм. Образцы пропаривались по режиму 2+3+6+2 ч, причем для лучшего выявления стойкости температура пропаривания была принята равной 95 °С, так как с увеличением температуры пропаривания, во-первых, образуется бетон более пористой структуры, и во-вторых, возникает опасность щелочной коррозии, вызываемой щелочными сульфатами, содержащимися в составе клинкера. После освобождения из форм образцы твердели 27 суток в воде, и затем погружались в агрессивные растворы 5%-ного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 1%-ного  $\text{MgSO}_4$ . Подвергнувшимися коррозии считались образцы, у которых удлинение под действием агрессивного раствора превышало 2 мм/м.

Морозостойкость определялась на мелкозернистых бетонах состава 1:3 (цемент:песок) с использованием песка карьера Мяннику с  $M_{кр} = 2,1$ , при распыле конуса на встряхивающем столике II3-II5 мм. После пропаривания при 95 °С образцы размерами 40x40x160 мм твердели во влажных условиях при 20 °С в течение 27 суток. Морозостойкость при -20 °С определялась по ГОСТ 10060-76 в термокаме с принудительной циркуляцией "Нема". За предел морозостойкости принималось снижение динамического модуля упругости на 25 % по отношению к соответствующему показателю твердевшего в воде бетона в эквивалентном возрасте.

Исследования [1, 2] показывают, что для достижения высокой сульфатостойкости пропаренных бетонов необходимо 30 % порландцементного клинкера в составе цемента заменить мельчайшей фракцией летучей золы, что подтверждается и данными, приведенными на фиг. 1 и 2 (СзЩ-А, СзЩ-В). При дополнительной замене 20 % клинкера для его экономии микронаполнителем, т.е. используя трехкомпонентные сланцезольные цементы с микронаполнителем (см. табл. 2 - ТСзЩ-А, ТСзЩ-В), изготовленные в соответствии с ранее разработанным составом [3], получают пропаренные бетоны, имеющие несколько повышенную послепропарочную прочность (см. табл. 3) и коррозионную стойкость (см. фиг. 1 и 2) в сравнении с Щ-бетоном (Щ). В сравнении же с остальными исследуемыми цементами стойкость таких цементов против сульфатной коррозии оказывается незначительной.

Благодаря округлой форме остеклованных частиц золы водопотребность бетонной смеси на сульфатостойком СзЩ

Т а б л и ц а 2

Обозначение, состав и важнейшие показатели качества использованных цементов

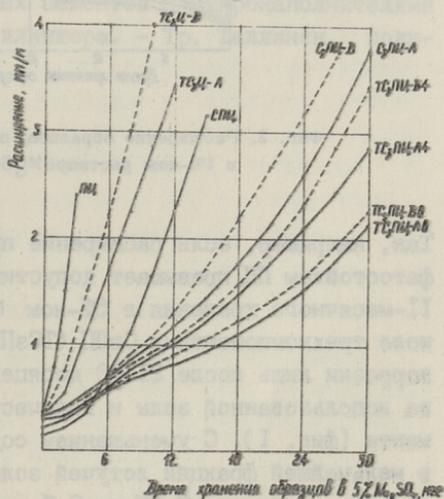
Обозначение цемента	Состав цемента, %				Показатели качества цемента				
	клинкер	зола		трепел	кварцевый песок	гипс	уд. поверхность, м <sup>2</sup> /кг	CaO об, %	SO <sub>3</sub> , %
		А	В						
Портландцемент									
Щ	96,2	-	-	-	-	3,8	278	0,4	3,0
Сланцевоольный портландцемент									
СзЩ-А	70	30	-	-	-	-	309	2,3	4,0
СзЩ-В	70	-	30	-	-	-	308	3,1	3,8
Трехкомпонентный сланцевоольный портландцемент									
ТСзЩ-А4	71	25	-	4	-	-	362	1,9	3,5
ТСзЩ-А8	67	25	-	8	-	-	389	1,9	3,4
ТСзЩ-В4	71	-	25	4	-	-	358	2,6	3,4
ТСзЩ-В8	67	-	25	8	-	-	396	2,6	3,3
Трехкомпонентный сланцевоольный цемент с микронаполнителем									
ТСзЦ-А	50	30	-	-	20	-	286	2,2	3,8
ТСзЦ-В	50	-	30	-	20	-	274	3,0	3,5
Сульфатостойкий портландцемент									
СПЩ							359	0,4	2,8

Таблица 3

Характеристика исследуемых цементов

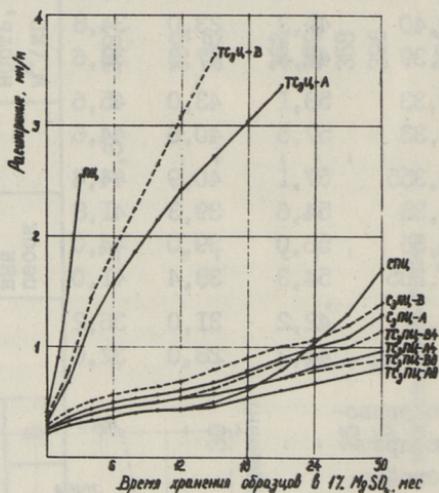
Обозначение цемента	В/Ц	Гидравлическая активность $R_{28c}^{20^{\circ}}$ , МПа	Прочность при сжатии после пропаривания при $95^{\circ}\text{C}$ в возрасте суток		Морозостойкость после пропаривания при $95^{\circ}\text{C}$ , циклов
			I с.	28 с.	
СПЦ	0,40	45,3	23,0	34,8	77
ПЦ	0,39	42,4	27,6	38,6	50
СзЩ-А	0,33	58,1	43,0	45,6	96
СзЩ-В	0,33	57,6	40,6	44,6	92
ТСзЩ-А4	0,355	57,1	40,9	44,4	92
ТСзЩ-А8	0,38	54,6	39,3	41,8	68
ТСзЩ-В4	0,36	56,0	39,0	44,0	91
ТСзЩ-В8	0,385	54,3	38,4	41,0	62
ТСзЩ-А	0,31	42,2	31,0	36,2	-
ТСзЩ-В	0,32	41,2	28,0	32,0	-

понижается, что приводит к повышению прочности и морозостойкости бетона (см. табл. 3). Однако производство таких цементов требует точной дозировки золы высокого качества, т.е. с умеренным содержанием  $\text{CaO}_{\text{св}}$ . Расширить ряд используемых зол, сохраняя в то же время все положительные свойства сульфатостойкого СзЩ, возможно при дополнительном введении трепела в состав цемента в небольших количествах, наряду с уменьшением добавки золы до



Фиг. 1. Расширение образцов, пропаренных при  $95^{\circ}\text{C}$ , в 5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

25 %. Добавка трепела в составе СзЩ существенно повышает плотность и коррозионную стойкость пропаренных бетонов. Анализ данных (фиг. 1 и 2) показывает, что стойкость трехкомпонентных СзЩ по отношению к гипсовой (5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и магнезиально-гипсовой (1 %  $\text{MgSO}_4$ ) коррозии превышает стойкость сульфатостойкого портландцемента (СПЦ) и сульфатостойкого сланцезольного портландцемента (СзЩ-А, СзЩ-В).



Фиг. 2. Расширение образцов, пропаренных при  $95^\circ\text{C}$ , в 1%-ном растворе  $\text{MgSO}_4$ .

Так, например, если расширение пропаренных образцов на сульфатостойком Щ превышает допустимый предел 2 мм/м после 11-месячного хранения в 5%-ном  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то у образцов на основе трехкомпонентных СзЩ (ТСзЩ) обнаруживаются признаки коррозии лишь после 21–28 месяцев в зависимости от качества использованной золы и количества трепела в составе цемента (фиг. 1). С уменьшением содержания свободной извести в мельчайшей фракции летучей золы и увеличением содержания трепела в составе СзЩ до 8 % стойкость пропаренных бетонов в агрессивных растворах повышается, однако, добавка трепела повышает водопотребность СзЩ и, следовательно, понижает прочность и морозостойкость бетона (см. табл. 3).

Несмотря на это обстоятельство, прочность бетонов на трехкомпонентных СзЩ превышает прочность бетонов на сульфатостойком ПЩ как при нормальном твердении, так и при пропаривании при 95 °С. Более морозостойкими в сравнении с сульфатостойкими ПЩ являются рассматриваемые СзЩ при содержании трепела 4 %.

Из вышесказанного следует, что трехкомпонентный СзЩ с содержанием трепела до 4 % является пластифицированным и одновременно превосходит сульфатостойкий ПЩ по прочности, сульфатостойкости и морозостойкости.

### Л и т е р а т у р а

1. П и к с а р в Э.Ю., К и к а с В.Х., Р а а д о Л.В. Влияние содержания щелочей цемента на стойкость пропаренного бетона в сульфатных растворах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 388.

2. Р а а д о Л.В., П и к с а р в Э.Ю. Сравнительная коррозионная стойкость пропаренных цементов в сульфатных растворах. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 434.

3. Л а у л И.А., К и к а с В.Х., Р о з е н б е р г М.Г. Свойства сланцезольных цементов с микронаполнителями при повышенном содержании клинкера. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1979, № 469.

The Influence of the Composition of Three-component Oil-shale Fly-ash Portland Cement on the Resistance of the Steam-cured Concrete in Sulphate-solutions

Summary

The article deals with the data of sulphate-resistance of steam-cured at +95 °C concretes on the three-component fly-ash cements containing clinker, the finest fraction of oil-shale ash and the mineral addition, such as quartz sand or trepel.

According to the results of the investigations the three-component fly-ash Portland cement with the additive up to 4 per cent of trepel has a lower water consumption compared with that of the sulphate-resistant Portland cement and it excels the latter in strength, sulphate and frost resistance. The sulphate-resistance of fly-ash cements with microfiller is not remarkable.

В.Х. Кикас, Р.Х. Пунтсо

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИПСА И ЩЕЛОЧЕЙ

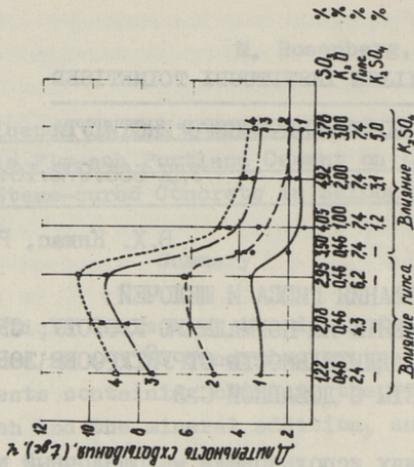
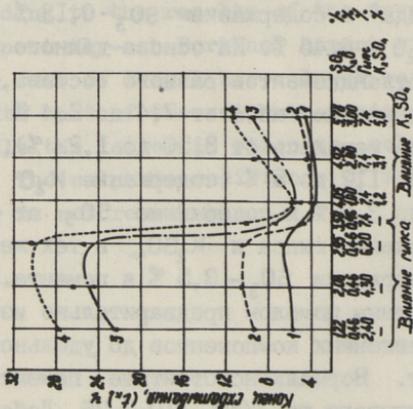
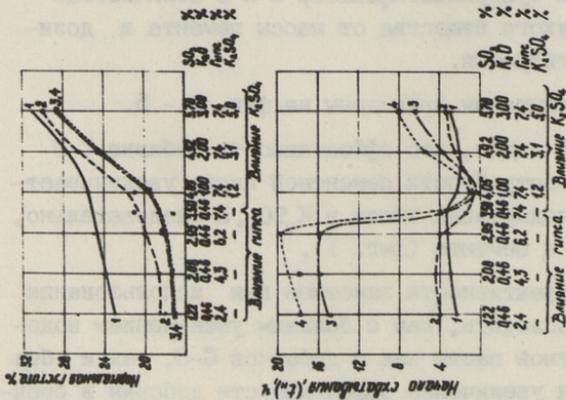
В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ НА НОРМАЛЬНУЮ ГУСТОТУ, СРОКИ  
СХВАТЫВАНИЯ И ДЛИТЕЛЬНОСТЬ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
ЦЕМЕНТНОЙ ПАСТЫ С ДОБАВКОЙ С-3

В исследованиях использовали малощелочный клинкер с завода "Пунане Кунда" с содержанием  $SO_3$  - 0,13 % и щелочей в пересчете на  $K_2O$  - 0,46 %. На основе данного клинкера изготавливали 12 портландцементов разного состава, которые различались по содержанию гипса от 7,4 до 2,4 % (содержание  $SO_3$  в цементе менялось от 3,50 до 1,22 %), по содержанию  $K_2SO_4$  от 1,2 до 5 % (содержание  $K_2O$  в цементе менялось от 0,46 до 3,0 % и содержание  $SO_3$  от 3,50 до 5,78 %) и по содержанию гипса и  $K_2SO_4$  в тех же пределах при постоянном содержании  $SO_3$  - 3,5 % в цементе. Цементы изготавливали совместным помолом предварительно измельченного клинкера и добавленных компонентов до удельной поверхности  $300 \pm 5 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Нормалконсистентные цементные пасты изготавливали и испытывали по ГОСТ 310.3-76. Добавкой к пасте использовали суперпластификатор С-3 в количествах от 0,4 до 1,2 % сухого вещества от массы цемента и дозировали с водой затворения.

Результаты испытания приведены на фиг. 1 - 5.

На фиг. 1 и 4 видно, что эффективность добавки С-3 по уменьшению водопотребности цементной пасты увеличивается с уменьшением содержания гипса и  $K_2SO_4$ , а следовательно, и содержание  $SO_3$  в цементе (фиг. 1).

Увеличение эффективности заметнее при использовании  $K_2SO_4$ . Можно проследить, как с большим уменьшением водопотребности цементной пасты как с добавкой С-3, так и без нее сопровождается увеличение эффективности добавки в сред-



Влияние содержания SO<sub>3</sub> в цементе на водопотребность, сроки и длительность схватывания нормальнотвердой цементной пасты

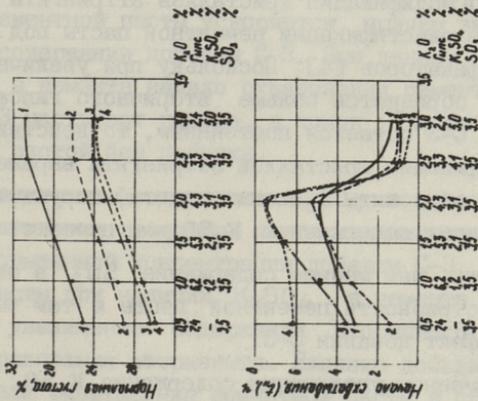
Фиг. 1. Нормальная густота в начале схватывания цементной пасты

- 1) без добавки
- 2) с добавкой 0,4 % С-3

Фиг. 2. Конец схватывания цементной пасты

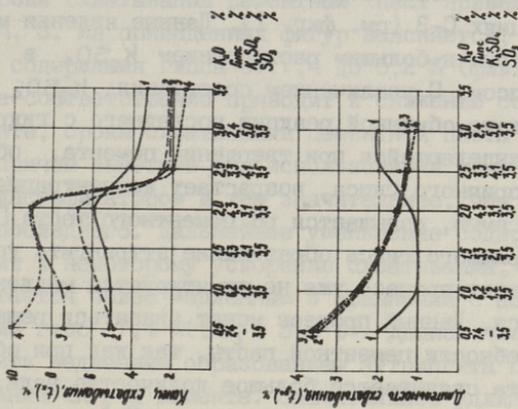
- 3) с добавкой 0,8 % С-3
- 4) с добавкой 1,2 % С-3

Фиг. 3. Длительность схватывания цементной пасты



Фиг. 4. Нормальная густота и начало схватывания цементной пасты

- 1) без добавки
- 2) с добавкой 0,4 % С-3
- 3) с добавкой 0,8 % С-3
- 4) с добавкой 1,2 % С-3



Фиг. 5. Конечная влажность и длительность схватывания цементной пасты

- 1) без добавки
- 2) с добавкой 0,4 % С-3
- 3) с добавкой 0,8 % С-3
- 4) с добавкой 1,2 % С-3

Влияние содержания гипса и  $K_2SO_4$  в цементе на водопотребность, сроки и длительность схватывания нормальноконсистенционной цементной пасты

нем в 3,3 раза. Надо подчеркнуть и экономию добавки, что хорошо согласуется с литературными данными [1], поскольку уменьшение водопотребности под влиянием добавки больше при малых концентрациях С-3 (см. фиг. 1). Данные явления можно объяснить быстрым и большим растворением  $K_2SO_4$  в воде в сравнении с гипсом. С увеличением содержания  $K_2SO_4$  в цементе в результате обменной реакции последнего с гидроксидом кальция, выделяющейся при твердении цемента, образуется больше вторичного гипса, возрастает концентрация ионов  $OH^-$  и тем самым, повышается рН цементного теста [2]. Под влиянием вторичного гипса образование этtringита ускоряется, так как этот процесс уже не лимитируется медленным растворением гипса. Данный процесс может оказаться решающим при водопотребности цементной пасты, так как при образовании этtringита связывается большое количество воды, необходимой для увеличения подвижности пасты. Связывание части воды этtringитом может являться одной из причин увеличения водопотребности цементной пасты при повышенных содержаниях  $K_2SO_4$  в цементе. При добавлении добавки в цементную пасту она, сорбируясь на гипсе, приводит тем самым к образованию кристаллов этtringита с определенной модификацией — вместо обычных игольчатых кристаллов образуются призматические кристаллы того же состава [3]. Некоторые исследователи считают именно модификацию кристаллов этtringита одной из главных причин пластификации цементной пасты под влиянием суперпластификаторов [4]. Поскольку при увеличении содержания  $K_2SO_4$  образуется больше вторичного гипса, а количество добавки С-3 остается постоянным, то действие последнего на модификацию кристаллов этtringита выражено слабее, чем и можно объяснить снижение пластифицирующего эффекта при повышенных содержаниях  $K_2SO_4$  в цементе.

Можно сказать, чем меньше содержание  $SO_3$  в цементе, тем меньше водопотребность цементной пасты и тем выше пластифицирующий эффект добавки С-3.

При одновременном увеличении содержания  $K_2SO_4$  и уменьшении содержания гипса в данных пределах (содержание  $SO_3$  остается постоянным) эффективность добавки С-3 не меняется (фиг. 4), что согласуется с прежними выводами. Увеличение водопотребности цементной пасты как с добавкой, так и без нее очевидно происходит из-за увеличения содержания  $K_2SO_4$ .

в цементе, что приводит к ускорению образования этtringита и, тем самым, влияет на водопотребность цементной пасты.

Сроки схватывания цементных паст приведены на фиг. 1, 2, 4, 5. Из приведенных фигур выясняется, что с уменьшением содержания гипса от 7,4 до 6,2 % (фиг. 1 и 2), последнее соответственно приводит к снижению содержания  $SO_3$  в цементе, сроки схватывания цементной пасты резко удлиняются, причем заметнее при использовании цементных паст с суперпластификатором и тем значительнее, чем выше концентрация последнего. Дальнейшее уменьшение содержания гипса приводит к некоторому ускорению схватывания, но тем не менее остается более медленным в сравнении с цементом, содержащим гипс 7,4 % ( $SO_3 = 3,5$  %). Данное явление можно объяснить медленным образованием этtringита при уменьшении содержания  $SO_3$  в цементе. Значительное удлинение схватывания при использовании добавки С-3 можно объяснить модифицирующим действием последнего на образование кристаллов этtringита.

Некоторое ускорение после начального резкого удлинения может проявляться из-за снижения содержания  $SO_3$  в цементе до такого предела, где схватывание цемента начинается из-за гидратации  $C_2A$  с образованием гидроалюминатов кальция. В случае добавления к портландцементу 1,2 %  $K_2SO_4$  сроки схватывания цементной пасты ускоряются, причем заметнее при повышенном содержании добавки С-3. При данном содержании

$K_2SO_4$  в цементе начало схватывания цементной пасты с добавкой С-3 наступает раньше, а конец — позже в сравнении с цементной пастой без добавки.

С увеличением содержания  $K_2SO_4$  в цементе более 1,2 % сроки схватывания цементной пасты удлиняются, причем заметнее при повышенной концентрации добавки С-3. Ускорение схватывания пасты при наличии  $K_2SO_4$  в цементе 1,2 % можно объяснить увеличением содержания вторичного гипса и ускорением образования этtringита. Влияние добавки С-3 на ускорение начала схватывания цементной пасты в сравнении с бездобавочной пастой можно объяснить уменьшением водопотребности пасты, что приводит к увеличению pH среды и влияет тем самым на образование этtringита. Влияние  $K_2SO_4$  на удлинение при повышении его содержания в цементе более чем на

1,2 % может быть обусловлено уменьшением концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  до такого предела, где образование этtringита затруднено. С одновременным увеличением содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и уменьшением содержания гипса в данных пределах (содержание  $\text{SO}_3$  остается постоянным) начало схватывания цементной пасты при содержании  $\text{K}_2\text{SO}_4$  до 3,1 % (содержание гипса 4,3 %) удлиняется у всех использованных паст, причем при содержании С-3 0,4 и 0,8 % данное явление особенно заметно (фиг. 4). Тем не менее, при данном количестве  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в цементе начало схватывания цементной пасты с добавкой 0,4 % С-3 наступает быстрее, чем у пасты без добавки. При наличии добавки 0,8 и 1,2 % С-3 схватывание цементной пасты начинается позже, чем у пасты без добавки при данном пределе содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . При увеличении содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в цементе более, чем на 3,1 %, начало схватывания резко ускоряется, причем ускорение тем заметнее, чем выше содержание С-3 в цементной пасте (фиг. 4), так при содержании  $\text{K}_2\text{SO}_4$  3,1 % все цементные пасты с добавкой С-3 начинают твердеть раньше, чем пасты без добавки.

Похожие явления можно наблюдать и в конце схватывания цементной пасты (фиг. 5), только удлинение при содержании  $\text{K}_2\text{SO}_4$  до 3,1 % во всех цементных пастах выражено несколько слабее, а ускоряющее действие в пределе от 3,1 до 5,0 %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при цементных пастах с суперпластификаторами выражено сильнее, чем в начале схватывания. При содержании  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в цементе до 3,1 % конец схватывания цементных паст с суперпластификаторами наступает позднее, а при содержании  $\text{K}_2\text{SO}_4$  3,1-5,0 % - раньше, чем у бездобавочных цементных паст, причем данные явления выражаются сильнее при повышенных количествах С-3.

Удлинение сроков схватывания при повышении содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  до 3,1 % и уменьшении содержания гипса до 4,3 % можно объяснить влиянием гипса (см. фиг. 1 и 2), а ускорение сроков схватывания при дальнейшем увеличении содержания  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и уменьшении содержания гипса - влиянием  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (см. фиг. 1 и 2), при совместном действии на гидратацию цемента.

Более заметные выражения данных явлений при использовании добавки С-3 можно объяснить уменьшением водопотребно-

сти цементной пасты, что сопровождается увеличением pH среды и изменением образования этрингита.

Длительность структурообразования цементных паст приведена на фиг. 3 и 5.

Из этих фигур выясняется, что при уменьшении содержания гипса в цементе от 7,4 до 6,2 % (снижается содержание  $SO_3$ ) длительность схватывания цемента удлиняется во всех использованных пастах (см. фиг. 3). Удлинение заметнее при использовании добавки С-3 и значительно с возрастанием концентрации последней. В случае уменьшения содержания гипса длительность схватывания несколько ускоряется, но остается тем не менее медленной в сравнении с цементом, содержащим 7,4 % гипса.

Удлинение длительности схватывания можно объяснить уменьшением содержания  $SO_3$  в цементе, что приводит к удлинению индукционного периода трехкальциевого силиката. Более значительное влияние добавки С-3 на данный процесс можно объяснить тем, что с уменьшением содержания гипса в цементе, большее количество добавки сохраняется в жидкой фазе цементной пасты и значительно влияет тем самым на гидратацию силикатов кальция. Добавка С-3 снижает pH и повышает ионную силу жидкой фазы. Повышение ионной силы жидкой фазы, как и изменение состава и степени пересыщения ее относительно гидросиликатов кальция влияет на их морфологию и степень полимеризации [5]. При добавлении  $K_2SO_4$  в цемент образуется больше вторичного гипса и тем самым, ускоряется индукционный период трехкальциевого силиката, чем и объясняется ускорение длительности схватывания во всех цементных пастах с увеличением содержания  $K_2SO_4$  в цементе (фиг. 3). Более заметное влияние добавки С-3 можно объяснить большей сорбцией последней на гипс и меньшим сохранением его в жидкой фазе, что влияет на гидратацию силикатов кальция. Тем не менее, длительность схватывания при использовании цементных паст с суперпластификатором остается более медленной в сравнении с бездобавочной пастой, что согласуется с литературными данными.

В случае совместного увеличения содержания  $K_2SO_4$  и уменьшения содержания гипса (при постоянном содержании  $SO_3$ ) в цементе длительность схватывания бездобавочной

цементной пасты при содержании  $K_2SO_4$  до 2,1 % и гипса до 5,3 % ускоряется, после чего происходит удлинение последнего до начального значения (фиг. 5). При цементных пастах с суперпластификатором длительность схватывания тем короче, чем выше содержание  $K_2SO_4$  и, чем меньше содержание гипса в цементе и, в то же время не зависит при этом от содержания С-3 в пасте. Надо подчеркнуть, что если при содержании  $K_2SO_4$  в цементе до 3,1 % суперпластификатор С-3 удлиняет длительность схватывания, то при содержании  $K_2SO_4$  более чем на 3,1 %, наоборот - ускоряет длительность схватывания цементной пасты в сравнении с бездобавочной пастой.

Некоторое ускорение длительности схватывания (при постоянном содержании  $SO_3$ ) бездобавочной цементной пасты с содержанием  $K_2SO_4$  2,1 % и гипса 5,3 % происходит очевидно под влиянием увеличения содержания  $K_2SO_4$  (образуется больше вторичного гипса), что приводит к ускорению индукционного периода  $C_3S$ . При увеличении содержания  $K_2SO_4$  более чем на 2,1 % влияет уменьшение концентрации ионов  $Ca^{2+}$  на гидратацию гидросиликатов кальция в большей мере, чем ускорение индукционного периода, что и приводит к замедлению схватывания до начальных значений (фиг. 5).

Ускорение длительности схватывания увеличением содержания  $K_2SO_4$  и уменьшением содержания гипса в цементе можно объяснить ростом сорбции добавки С-3 на гипс и меньшим сохранением этой добавки в жидкой фазе, поскольку при растворении  $K_2SO_4$  образуется больше вторичного гипса.

### Л и т е р а т у р а

1. Ш и п у л и н А.А. Влияние способа введения суперпластификатора на свойства бетонных смесей и бетонов. — Тезисы докладов Всесоюзной конф. , Вильнюс, 1981.
2. П и к с а р в Э.Ю., Н у р м В.Э. Влияние содержания щелочных соединений на изменение рН теста и раствора. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 496, с. 3-II.
3. С и р о т к и н а И.М., Д о р к и н В.В., Л у к ъ я н о в и ч Б.М., Б а в а е в Ш.Т., Ш а п - к а й ц В.И., Ч у м а к о в Ю.М. Влияние суперпласти-

фикаторов на гидратацию  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и структуру цементного камня. - Коллоидный журнал, 1981, 43, № 5.

4. Лукьянович В.Н., Несповитая Т.П., Шапкайц В.И., Доркин В.В., Чумаков Ю.М. О механизме действия суперпластификаторов при гидратации цемента. - Журнал Всесоюзного хим. общ. им. Д.И. Менделеева, 27, № 3.

5. Курбатова И.И., Абрамкина В.Г., Сигачева Т.А. Гидратация цементов с добавкой суперпластификатора С-3. - Тезисы докладов Всесоюзной конф. Вильнюс, 1981.

R. Puntso, V. Kikas

The Influence of the Alkali Content of Portland Cement on Normal Consistency, Setting Time and Duration of Cement Paste with an Additive of Superplastiziser S-3

Summary

The article reveals, that the influence of the additive S-3 on normal consistency and setting time of cement paste depend on the content of alkali sulphates in cement. The influence of the additive on the lowering of normal consistency is more effective the lower the content of alkali sulphates in cement is. If  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -content in cement is less than 3.1 %, the setting of cement paste compared to that of cement paste with no additives is retarded, whereas the setting is more rapid with  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -content being more than 3.1 %.



ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЫ ИЗ УСТАНОВКИ ПО  
ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ГОРЮЧЕГО  
СЛАНЦА УТТ-3000 КАК ДОБАВКИ К ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

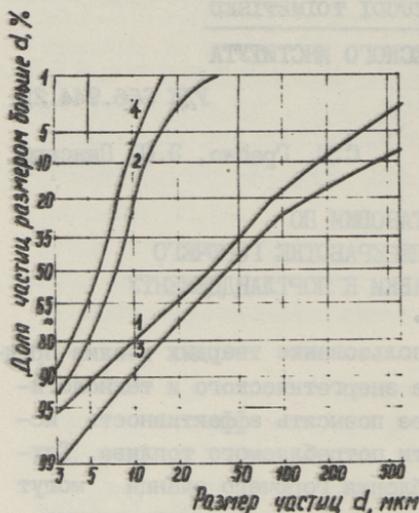
Энерготехнологическое использование твердых топлив представляет собой комбинирование энергетического и технологического процессов, позволяющее повысить эффективность использования органической части потребляемого топлива. Технической базой такого потребления горючего сланца могут служить агрегаты термического разложения горючего сланца — установки с твердым теплоносителем УТТ-3000 с пропускной способностью 3000 т сланца в сутки. В данной пятилетке осуществлено строительство одного такого энергетического блока на Эстонской ГРЭС для проверки энерготехнологической схемы в промышленных условиях.

Условия образования золы в установке по энерготехнологической переработке сланца в корне отличаются от условий пылевидного сжигания сланца — температуры в топках соответственно 700–800 и 1300–1400 °С. В связи с этим возникла необходимость заново решать вопросы рациональных сфер применения сланцевой золы с тем, чтобы при переходе на энерготехнологическую переработку горючего сланца было обеспечено комплексное его использование.

В данной работе оценивалась возможность применения золы из установки по энерготехнологической переработке горючего сланца УТТ-3000 в качестве добавки к портландцементу. При этом использовались 4 пробы золы из первого и третьего циклонов установки, отобранные в период с декабря 1982 г. по март 1983 г. Эти пробы получены при температурах в аэрофонтанной топке установки от 695 до 765 °С (табл. I).

Зерновой состав полученных проб золы определялся на центробежном воздушном сепараторе "Бако" и ситовым анали-

Т а б л и ц а I

Обозначения использованных  
проб сланцевой золы

Фиг. 1. Зерновой состав проб золы из установки УТТ-3000. 1 - зола 70-1; 2 - зола 70-3; 3 - зола 77-1; 4 - зола 77-3.

Температура в аэрофонтанной топке	Номер золыного пиклона	Обозначение пробы золы
-----------------------------------	------------------------	------------------------

695	I	70-I
695	III	70-3
765	I	77-I
765	III	77-3

зом (30 мкм и более). По данным выполненного анализа средний размер частиц золы из I пиклона находился в пределах 32-42 мкм, а золы из III пиклона - 5,7-7,4 мкм (фиг. 1). Удельная поверхность крупной части золы составляла 186-204 м<sup>2</sup>/кг, а мелкой части золы - 443-484 м<sup>2</sup>/кг.

Результаты определения химического состава четырех проб золы приведены в табл. 2. Фазовый состав этих зол приводится в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Химический состав проб золы из установки УТТ-3000

Наименование компонента	З о л а			
	70-I	70-3	77-I	77-3
	Содержание, %			
SiO <sub>2</sub>	17,50	31,72	14,07	40,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,49	16,26	2,84	12,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,17	4,85	5,08	4,83
CaO	35,39	16,15	37,99	18,03
MgO	3,88	2,03	6,21	2,86
K <sub>2</sub> O	1,50	4,10	1,34	4,89
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,30	0,17	0,33
CO <sub>2</sub>	27,71	10,01	27,65	9,19
SO <sub>3</sub>	1,54	2,00	1,68	1,70
S	0,92	0,79	1,18	0,69
Кокс	1,46	10,26	-	3,06

Т а б л и ц а 3  
Фазовый состав проб золы из установки УТТ-3000

Фазы золы	З о л а			
	70-1	70-3	77-1	77-3
Кальцит	53,6	21,7	46,6	19,4
Доломит	8,6	0,9	15,0	1,3
Свободная известь	0,1	0,4	0,2	0,3
Обоженная глинистая часть	11,0	28,3	7,9	23,1
Белит	0	0,8	5,9	6,2
Ольдгамит	2,1	1,8	2,7	1,6
Ангидрит	2,6	3,4	2,9	2,9
Кокс	1,5	10,3	0,3	3,1
Кварц, микроклин	12,9	20,7	9,8	33,5
Прочие фазы	5,8	10,9	7,5	7,6

Результаты рентгенофазового и рационального химического анализа показывают, что в ходе энерготехнологической переработки сланца в золу переходит значительная часть исходного кальцита, кварца и микроклина. Общее содержание этих минералов в золе из установки УТТ-3000 составляет 42-66 %. Вместо содержавшегося в исходном сланце пирита зола содержит магнетит  $Fe_3O_4$  и гематит  $Fe_2O_3$ .

В золе обнаруживаются лишь следы свободной извести. Часть извести, освобождающейся при разложении карбонатов, входит в состав новообразований. Одним из таких новообразований является белит  $-\beta-2CaO \cdot SiO_2$ , содержание которого в золах, полученных при 695 °С, составляет 0-0,8 %, а в золах, полученных при 765 °С - 5,9-6,2 %.

На рентгенограммах обнаруживаются линии, совпадающие с линиями иллита. Однако известно [1], что окончательная дегидратация иллита происходит при температуре 713 °С, поэтому мы имеем дело не с иллитом. Данная фаза образовалась в результате разложения гидрослюды и представляет собой аморфизованный материал, сохранивший сложную структуру.

Содержание обожженной глинистой части в исследованных золах колебалось в пределах 8-28 %. При этом золы, уловленные в третьих циклонах, содержали на 15-17 % обожженной глинистой части больше, чем золы из первых циклонов.

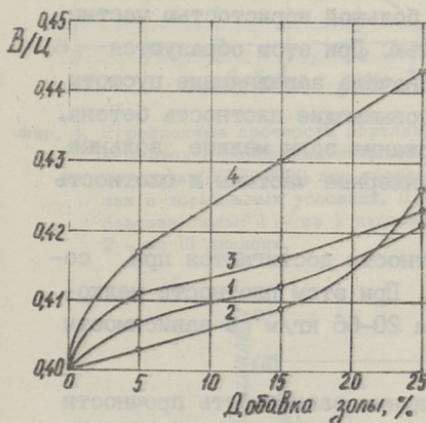
Содержание сульфидной серы в золах из установки УТТ-3000 составило 1,6-2,7 %; по данным рентгенофазового анализа она представлена ольдгамитом  $CdS$ . В аэрофонтанной топке, при сравнительно невысоких температурах сжигания, среда, наряду с кислородом, содержит большое количество не полностью сгоревших продуктов -  $CO, H_2$ , сажи и т.д. В этих условиях выделяющаяся при разложении пирита сера окисляется сильным восстановителем. Она реагирует со свободной известью, что приводит к образованию ольдгамита. Ангидрита  $CdSO_4$ , образующегося в больших количествах при пылевидном сжигании сланца на теплоэлектростанциях, зола из установки УТТ-3000 содержит 2,6-3,4 %.

Таким образом, из результатов определения фазового состава золы из установки по энерготехнологической переработке сланца следует, что такая зола должна иметь невысокие вяжущие свойства и в чистом виде не может быть применена в качестве вяжущего вещества. Ввиду наличия в ее составе обожженной глинистой части, а также мелкодисперсного кремнезема в мелкой части золы, золы из установки УТТ-3000 были испытаны в качестве пуццолановой добавки к портландцементу. При этом учитывалось, что такие золы содержат и нежелательные компоненты - кокс и ольдгамит, которые могут отрицательно повлиять на долговечность изделий на основе таких цементов.

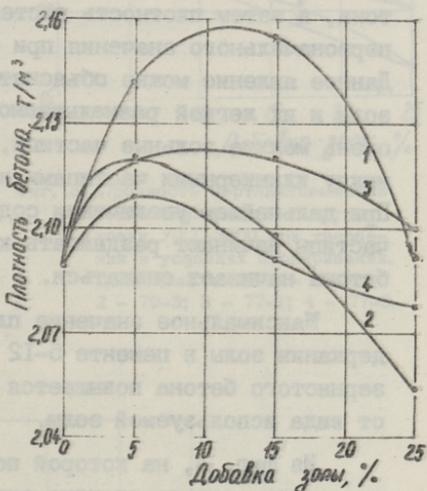
Для изготовления золопортландцементов, содержащих описанные выше сланцевые золы из установки УТТ-3000, использовался клинкер цементного завода "Пунане Кунда", отобранный в мае 1982 г. ( $C_3S = 40\%$ ;  $C_2S = 32\%$ ;  $C_4AF = 13\%$  и  $C_3A = 7\%$ ). Содержание золы в цементах составляло 5; 15 и 25 %. Для сравнения параллельно изготавливались портландцементы, не содержащие золы.

При изготовлении цементов клинкер предварительно дробился и размалывался в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности  $200 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Цементы изготавливались совместным помолом в течение 15 мин. клинкера, золы и 3,3 % природного гипса. Суммарное содержание  $SO_3$  в золопортландцементах составляло 1,7-2,2 %. Испытания на равномерность изменения объема по ГОСТ 310-76 выдержали все изготовленные цементы.

Образцы для определения прочностных показателей полученных золопортландцементов изготавливались по методике ГОСТ 310.4-81 с тем отличием, что подвижность всех растворовных смесей поддерживалась одинаковой, равной  $II_2 \pm 2$  мм. Это дало возможность получить при испытании цементов сравнимые результаты, несмотря на большое различие в водопотребности цементов (фиг. 2). Рост водопотребности при введении в цемент золы из установки УТТ-3000 объясняется высокой пористостью и неправильной формой таких частиц, в связи с чем требуется повышенное количество воды для смазывания их поверхности.



Фиг. 2. Водопотребность портландцементов с добавками золы из установки УТТ-3000 при использовании нормального песка. Добавлена зола: 1 - 70-1; 2 - 70-3; 3 - 77-1; 4 - 77-3.



Фиг. 3. Плотность мелкозернистых бетонов на золопортландцементов с добавками золы из установки УТТ-3000, твердевших 28 суток в нормальных условиях. Обозначения см. фиг. 2.

Для определения морозостойкости золопортландцементов изготавливались также мелкозернистые бетоны состава 1:3 на основе песка из карьера "Мянику". Использованный песок имел модуль крупности 2,0 и по своим характеристикам полностью соответствовал требованиям ГОСТ 10268-80. В основу оценки морозостойкости было положено снижение динамического модуля упругости образцов на 15% в сравнении с соот-

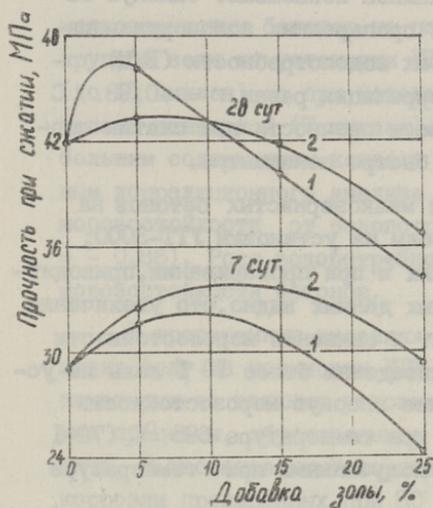
ветствующим показателем образцов эквивалентного возраста, твердеющих в нормальных условиях. Образцы для определения прочности и морозостойкости твердели в нормальных условиях, а также при пропаривании по режиму 2+3+6+2 часа (предварительная выдержка + подъем температуры + изотермическая выдержка при 80 °С + снижение температуры) и далее в насыщенном влагой воздухе при 20 °С до 28 суток.

Показатели плотности мелкозернистых бетонов после 28 суток нормального твердения приведены на фиг. 3. Введение добавки золы сначала ведет к повышению плотности бетона, а затем плотность постепенно понижается, достигая первоначального значения при содержании добавки 15–25 %. Данное явление можно объяснить большой пористостью частиц золы и их легкой размалываемостью. При этом образуются очень мелкие зольные частички, сначала заполняющие пустоты между клинкерными частичками и повышающие плотность бетона. При дальнейшем увеличении содержания золы мелкие зольные частички начинают раздвигать клинкерные частички и плотность бетона начинает снижаться.

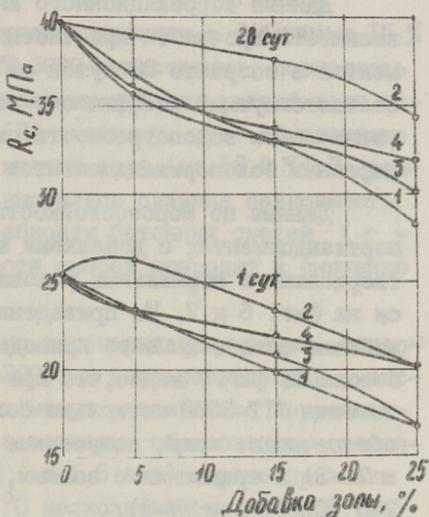
Максимальное значение плотности достигается при содержании золы в цементе 5–12 %. При этом плотность мелкозернистого бетона повышается на 20–66 кг/м<sup>3</sup> в зависимости от вида используемой золы.

Из фиг. 4, на которой показана зависимость прочности при сжатии золопортландцементов от содержания в них золы, видно, что добавление до 15 % золы повышает прочность при сжатии в возрасте 7 суток до 16 %. Однако в возрасте 28 суток прочность при сжатии золопортландцемента при 15%-ной добавке золы мало отличается от прочности при сжатии бездобавочного портландцемента. В этом случае лучшие результаты дает меньшая добавка золы к цементу (5–10 %).

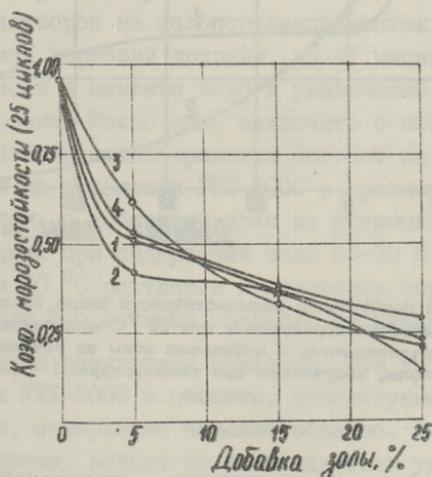
В условиях пропаривания золопортландцементы с добавками золы из установки УТТ-3000 дают значительно менее обнадеживающие результаты, чем в нормальных условиях твердения (фиг. 5). В этом случае лучший результат – прирост прочности на 3 % в сравнении с портландцементом дает лишь минимальная добавка золы 70–3 (5 %). В возрасте 28 суток все испытанные золопортландцементы показали в сравнении с портландцементом снижение прочности на 3–29 %.



Фиг. 4. Усредненные прочности портландцементов с добавками золы из установки УТТ-3000 при твердении в нормальных условиях. Добавлены золы: 1 - из I цикла; 2 - из III цикла.



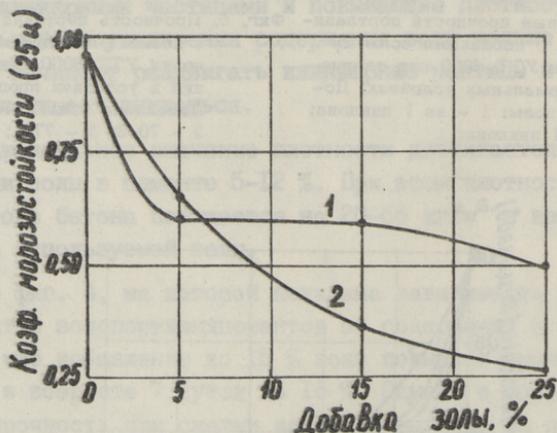
Фиг. 5. Прочность портландцементов с добавками золы из установки УТТ-3000 при твердении в условиях пропаривания. Добавлена зола: 1 - 70-1; 2 - 70-3; 3 - 77-1; 4 - 77-3.



Фиг. 6. Коэффициент морозостойкости мелкозернистых бетонов нормального твердения на золопортландцементах с добавками золы из установки УТТ-3000 после 25 циклов замораживания и оттаивания. Обозначения см. фиг. 5.

Данные корреляционного анализа показывают сильную зависимость прочности при сжатии пропаренных золопортландцементов в возрасте 28 суток от их водопотребности (В/Ц) — соответствующий коэффициент корреляции равен  $r = -0,93$ . С увеличением водопотребности смеси прочность при сжатии пропаренных золопортландцементов быстро понижается.

Данные по морозостойкости мелкозернистых бетонов на портландцементе с добавками золы из установки УТТ-3000, твердевших в нормальных условиях и при пропаривании, приводятся на фиг. 6 и 7. Из приведенных данных видно, что увеличение добавки золы в цементе приводит к снижению морозостойкости бетона. Из фиг. 7 видно, что при введении более 10 % золы из установки УТТ-3000 несколько более высокую морозостойкость обеспечивают золы, полученные при температуре 695 °С (70-1 и 70-3) в сравнении с золами, полученными при температуре 765 °С (77-1 и 77-3).



Фиг. 7. Усредненный коэффициент морозостойкости после 25 циклов замораживания и оттаивания пропаренных при 80 °С мелкозернистых бетонов на золопортландцементе с добавками золы из установки УТТ-3000. Добавлены золы, полученные при температуре: 1 — 695 °С; 2 — 765 °С.

Особенно значительно снижается морозостойкость бетонов, твердевших в нормальных условиях — с более 230 циклов до 1-8 циклов замораживания и оттаивания. При введении в смесь добавки 0,015 % СНВ от массы цемента морозостойкость

мелкозернистых бетонов на портландцементях с добавками 15 % крупной золы из установки УТТ-3000 существенно повысилась (до 65 циклов), а при использовании добавок мелкой золы осталась невысокой (7 циклов). По-видимому, это обусловлено большим содержанием кокса в мелкой золе (до 10,3 %). По данным корреляционного анализа выявилась сильная зависимость морозостойкости от водопотребности бетонных смесей ( $r = -0,86$ ). Рост водопотребности смесей приводит к снижению морозостойкости бетонов.

В пропаренных изделиях на золопортландцементях, содержащих золу из установки УТТ-3000, в ходе последующей эксплуатации во влажных условиях могут развиваться коррозионные процессы, обусловленные запоздалым образованием этрингита. В исследованный период (до 1,5 лет) первые признаки коррозии пропаренных при 80 °С мелкозернистых бетонов (повышенное расширение, снижение динамического модуля упругости) обнаружены только при использовании одного из золопортландцементов, содержавшего 25 % золы 77-3. Однако в ранее проведенном исследовании с золами из установки УТТ-500 [2] за исследованный период (4 года) коррозии подверглись все пропаренные при 95 °С и большинство пропаренных при 80 °С растворов на золопортландцементях, причем индукционный период коррозии доходил до 41 месяца. Уменьшение содержания золы в цементе вело к увеличению индукционного периода коррозии. Можно лишь заключить о несколько более высокой стойкости мелкозернистых бетонов на цементях с добавками золы из установки УТТ-3000 в сравнении с растворами на цементях с добавками золы из установки УТТ-500, так как у последних при содержании золы 20-30 % коррозия пропаренных при 80 °С растворов в некоторых случаях начиналась уже после 2,5 месяцев хранения во влажном воздухе.

Полученные результаты показали, что добавление золы из установки УТТ-3000 в цементы, используемые в условиях пропаривания, совершенно нецелесообразно. В нормальных условиях твердения, исходя из необходимости утилизации золы из установки УТТ-3000, можно было бы применить для изготовления золопортландцемента лишь добавку до 15 % крупной части золы, получаемой из первой ступени золоулавливания установки. Такой цемент можно было бы применять при обязательном введении в бетон воздухововлекающих добавок для

обеспечения достаточной его морозостойкости. Однако ни технического, ни экономического эффекта такая добавка не обеспечивает - как прочность, так и морозостойкость цемента при этом несколько понижаются, а себестоимость, как показывают соответствующие расчеты, возрастает.

В связи с этим утилизацию золы из установки УТТ-3000 в цементной промышленности в качестве добавки к цементам следует признать нецелесообразной.

#### Л и т е р а т у р а

1. М и х е е в В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.

2. Г р а б к о С.И., П и к с а р в Э.Ю. Стойкость растворов на золопортландцементях с золой из установки по энерготехнологической переработке сланца. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 541.

S. Grabko, E. Piksarv

Investigation of Ash from Oil-shale Treatment  
Installation UTT-3000 as an Addition to Portland  
Cement

#### Summary

The article deals with the results of granulometrical, chemical and mineralogical analyses of oil-shale ash from the installation UTT-3000. The article contains data about the bulk density, strength and frost-resistance of fine-grained concretes being hardened in steam-curing and in normal conditions and made from ash Portland cements with addition up to 25 % of such ash. It is shown that the addition of the oil-shale ash from an installation UTT-3000 to Portland cements gives neither technical nor economical effect and therefore is not recommended.

### ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

В настоящей статье дается технико-экономическая оценка расширения производства в стране сланцезольных портландцементов в объемах, лимитируемых количеством летучей сланцевой золы соответствующих фракций.

Расчеты выполнены отдельно по цементному заводу "Пунане Кунда", находящемуся на территории Эстонской ССР, и по восьми цементным заводам, расположенным за пределами республики. В расчетах учтены изменения в ценах на промышленную продукцию, строительно-монтажные работы и в тарифах на транспортные перевозки, происшедшие в 1982-1984 годах.

Методика и расчетные формулы основных показателей приняты в соответствии с нашими более ранними разработками [1]. Эффект на транспорте определялся по формулам Всесоюзного института инженеров железнодорожного транспорта [2].

В основу расчетов по цементному заводу "Пунане Кунда" взяты нижеследующие данные.

Объем производства цемента на заводе по исходному варианту  $A_1 = 1215$  тыс. т.

Объем производства клинкера при этом составляет 1029 тыс. т [3] или 84,7 % от выпуска цемента.

Годовой объем цемента распределяется следующим образом:

портландцемент М 400	-	915 тыс. т
сланцезольный ПЦ М 500	-	300 тыс. т

---

Всего 1215 тыс. т

Средняя активность цемента - 425 кгс/см<sup>2</sup>. Расход летучей сланцевой золы 75 тыс. т.

В расчетном варианте весь объем клинкера предусматривается использовать для производства сланцезольных портландцементов и частично портландцемента с добавкой летучей сланцевой золы.

Объем производства цемента на заводе "Пунане Кунда" по расчетному варианту составляет  $A_2 = 1335$  тыс.т. Тем самым объем выпуска цемента по сравнению с исходным вариантом увеличивается на 120 тыс.тонн или на 9,9 %. При этом структура цементов по видам и маркам по расчетному варианту может быть реализована к 1990 году, исходя из возможности получения необходимых фракций золы (см. табл. I).

Т а б л и ц а I

Программа производства портландцементов на заводе "Пунане Кунда" по расчетному варианту

Вид и марка цемента	Содержание клинкера в цементе		Содержание сл.золы в тыс.т	Объем производства цемента	
	в тыс.т	в %		в тыс.т	в %
ПЦ с 18 % сл. зо- лы М500	329	82	72	401	30,0
СзПЦ М600 (сл.зо- лы 25 %)	600	75	200	800	60,0
СзПЦ М700 (сл.зо- лы 25 %)	100	75	34	134	10,0
Всего	1029	-	306	1335	100,0

Средняя себестоимость цементов по исходному варианту по данным завода "Пунане Кунда" составляет  $C_1 = 14,86$  руб/т, а по расчетному варианту принимается в соответствии с расчетами ГИПРОЦЕМЕНТА [4] и с учетом повышения цен  $C_2 = 15,31$  руб/т.

Удельные капитальные вложения на производство 1 т портландцемента определены по действующим нормативам в ценах 1984 года  $K_1 = 53,8$  руб.

Размер дополнительных капитальных вложений, необходимых для перехода на выпуск сланцезольного портландцемента в соответствии с расчетной программой, определен по прейскуранту оптовых цен [5] и по смете ГИПРОЦЕМЕНТА [4], с применением коэффициентов перехода на цены 1984 года,  $\Sigma K = 3770$  тыс.руб.

При этом средняя марка цемента повышается и составит 580 кгс/см<sup>2</sup>.

Капитальные вложения, отнесенные на 1 т производства цемента

$$K_2 = \frac{\sum K}{A} = \frac{3770}{1335} = 2,82 \text{ руб.}$$

Коэффициент эффективности сланцезольного портландцемента по расчетному варианту при изготовлении бетонных и железобетонных изделий в сравнении с использованием исходного варианта определен для завода "Пунане Кунда" на основании коэффициентов эффективности установленных проблемной лабораторией ТПИ для различных видов сланцезольных портландцементов.  $P = 1,42$ .

Отпускные цены [6] на цемент приведены к виду цены франко - станции отправления.

Для исходного варианта средневзвешенная цена цемента

$$C_1 = 18,32 \text{ руб/т.}$$

Средневзвешенная цена по расчетному варианту  $C_2 = 23,38 \text{ руб/т.}$

Средний расход электроэнергии на производство 1 т цемента по МПСМ СССР равен 110,7 кВт часов [7].

Средний расход условного топлива на 1 т клинкера [7] равен 223,7 кг и на 1 т цемента 174,5 кг. Затраты труда рабочих на производство 1 млн. т цемента 721 чел.лет.

Транспортные расходы определялись на основе тарифов на грузовые железнодорожные перевозки [8].

Эффект определялся здесь как разница между уменьшением транспортных расходов цемента (в среднем 600 км) и дополнительными транспортными расходами на перевозку сланцевой золы из Нарвы (105 км).

Сводные показатели экономической эффективности от полного перехода цементного завода "Пунане Кунда" на производство сланцезольного цемента, определенные на основе вышеприведенных исходных данных, приведены в табл. 3.

Расчеты по цементным заводам, расположенным за пределами Эстонской ССР, выполнены на базе условно выбранных

цементных заводов, исходя из их суммарной производственной мощности по выпуску цемента в пределах IО-II млн. тонн, что может быть обеспечено необходимым количеством соответствующих фракций летучей сланцевой золы для переключения заводов на выпуск сланцезольных портландцементов.

Характеристики выбранных восьми цементных заводов (Сланцевский, Волховский, Пикалевский, Рижский, Бропский, Акмянский, Подольский, Воскресенский) принимались по данным НИИЦЕМЕНТА. Заводы расположены от города Нарвы на расстоянии до 900 км. Средневзвешенное расстояние 604 км.

При оценке экономической эффективности производства сланцезольного портландцемента на указанных заводах исходили из двух вариантов использования фракций летучей сланцевой золы.

Предусматривается, что объем производства на рассматриваемых заводах при производстве сланцезольных портландцементов по обоим вариантам составит примерно IО,7 млн. т (см. табл. 2). Приведен также расчет потребного объема клинкера и сланцевой золы.

В таблице 2 показано распределение производства сланцезольных портландцементов по различным видам и маркам. Для исходного варианта себестоимость цемента рассчитана как средневзвешенная  $C_I = I4,97$  руб. т.

Расчет себестоимости цемента в расчетном варианте базируется на определении цены сланцевой золы франко - цементный завод, себестоимости клинкера и размера производственных затрат на изготовление цемента из готового клинкера и золы. Последние рассчитаны на основе средних по МПСМ СССР на I983 г. структур себестоимости цемента и клинкера по калькуляционным статьям [7]. Учтены расходы на энергию, заработную плату с отчислениями, расходы на содержание оборудования, цеховые, общезаводские расходы. На I тонну цемента эти расходы составили 3,33 руб.

На основе названных расчетных элементов себестоимости и исходя из состава и объемов производства цементов разных видов рассчитаны средние себестоимости сланцезольного цемента по двум вариантам

$$C_2^I = I4,44 \text{ руб/т} \text{ и } C_2^2 = I4,35 \text{ руб/т.}$$

Таблица 2

Структура цементов и количество основных компонентов (зола и клинкера) в млн. тонн по двум вариантам внедрения сланцезольных цементов вне Эстонской ССР

Вид и марка цемента	Вариант I			Вариант II		
	$A_2^I$ цемент	клинкер	зола	$A_2^II$ цемент	клинкер	зола
СзЩ М700	1,000	0,750	0,250	1,864	1,398	0,466
СзЩ М600	3,500	2,625	0,875	4,200	3,150	1,050
Сульфато-стойкий СзЩ М550	1,000	0,700	0,300	1,000	0,700	0,300
Щ с добавкой золы М500	5,167	4,237	0,930	3,600	2,952	0,648
Итого вне ЭССР	10,667	8,312	2,355	10,664	8,200	2,464
состав, %	100,0	77,9	22,1	100,0	76,9	23,1

Примечание: исходный объем цемента по вариантам определяется по объемам использованного клинкера и среднему содержанию клинкера по заводам 84,9 %

$$A_1^I = 9,790 \text{ млн. т}; A_1^II = 9,658 \text{ млн. т.}$$

Удельные капитальные вложения установлены в том же размере, что и в расчетах по "Пунане Кунда",  $K_1 = 53,8$  руб.

Суммарные и удельные капитальные вложения на транспортные средства, мельницы, реконструкции заводов и по электростанциям по вариантам  $\Sigma K^I = 25,47$  млн. руб.;  $\Sigma K^II = 25,87$  млн. руб.

$$K_2^I = \frac{25,47}{10,667} = 2,39 \text{ руб/т}; K_2^II = \frac{25,87}{10,664} = 2,43 \text{ руб/т.}$$

Коэффициент эффективности сланцезольного портландцемента по вариантам  $P^I = 1,47$ ;  $P^II = 1,52$ .

Цена цемента франко - станция отправления для исходного варианта Щ М412  $C_1 = 17,84$  руб/т.

Т а б л и ц а 3

Сводные показатели эффективности расширения производства сланцевольных  
портландцементов

Показатель эффективности	Ед. измер.	"Дунане Кунда"	Размер эффекта			Всего
			I вариант	II вариант	Вне ЗССР	
Объем производства СзЩ	млн. т	1,335	10,667	10,664	12,0	12,0
Расход фракций летучей золы	тыс. т	306	2355	2464	2661	2770
Годовой народнохозяйственный эффект	млн. руб.	13,16	128,58	142,64	141,74	155,80
Общий годовой эффект в сфере производства цемента	млн. руб.	10,51	95,41	110,21	105,92	120,72
в том числе:						
а) прирост годовой прибыли на цементных заводах	млн. руб.	6,57	60,44	71,03	67,01	77,60
б) условная экономия в капиталовложениях в сфере производства цемента в год	млн. руб.	3,94	34,96	39,18	38,91	43,12
в) годовой эффект на транспорте	млн. руб.	1,757	9,968	11,554	11,725	13,311
Условная годовая экономия цемента	млн. т	0,68	5,89	6,55	6,57	7,23
При этом сопутствующих ресурсов:						
электроэнергии	млн. кВт.ч	75	652	725	727	800
условного топлива	тыс. т	119	1019	1133	1138	1252
рабочей силы	чел.	491	4247	4723	4738	5214
вагонов	шт.	223	930	1078	1153	1301

Средневзвешенная отпускная цена сланцезольного портландцемента рассчитана по вариантам  $C_2^I = 22,74$  руб/т;  $C_2^2 = 23,61$  руб/т.

Транспортные расходы определялись на основе тех же тарифных схем, что и для завода "Пунане Кунда", а по сланцевой золе - применительно к среднему расстоянию цементных заводов от гор. Нарвы.

Сводные показатели эффективности производства высокомарочных сланцезольных портландцементов вне республики и по стране в целом приведены в табл. 3.

Данные таблицы наглядно характеризуют высокую эффективность расширения производства сланцезольных портландцементов.

### Л и т е р а т у р а

1. Докелин С., Кикас В. Экономические исследования по сланцезольным вяжущим. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1968, № 272.

2. Тихончук Ю.Н. Технико-экономическое обоснование рационального распределения перевозок между железнодорожным и автомобильным транспортом. Всесоюзный институт инженеров железнодорожного транспорта. М., 1978.

3. Цементный завод "Пунане Кунда". Обоснование реконструкции цементного завода "Пунане Кунда". Рукопись.

4. Гипроцемент. Цементный завод "Пунане Кунда". Технико-экономический расчет годового эффекта от повышения качества цемента и дополнительного использования сланцевой золы. Инв. № 1308/478, Л., 1981.

5. Государственный комитет цен Совета Министров СССР. Прейскурант № 22-02. Оптовые цены на оборудование дробильно-размольное. Прейскурант издат. М., 1980.

6. Государственный комитет цен Совета Министров СССР. Прейскурант 06-17-46. Часть I. Оптовые (расчетные) цены на цемент производства предприятий Минстройматериалов СССР. М., 1981.

7. НИИЦемент. Цементная промышленность СССР в 1983 г. Ротапринт. М., 1984.

8. Госкомитет цен Совета Министров СССР. Прейскурант № 10-01. Тарифное руководство № 1. Тарифы на грузовые железнодорожные перевозки. Прейскурант, М., 1982.

S. Dokelin

The Economical Efficiency of Manufacturing  
Oil-shale Fly-ash Portland Cements

Summary

The article deals with the economical efficiency gained by the extension of the production of various highly effective oil-shale fly-ash Portland cements at the "Punane Kunda" cement plant as well as at 8 cement plants in north-western parts of the Soviet Union. The total production of fly-ash cements at the "Punane Kunda" cement plant is 1335 thousand tons and at the other cement plants about 10 million tons. The annual economical effect is about 13 million roubles and 142 million roubles respectively.

## С о д е р ж а н и е

1.	В.Х. Кикас, Ю.Г. Расс. Кинетика развития самонапряжения, свободного и "холостого" расширения в ранние стадии твердения напрягающего цемента.....	3
2.	Ю.Г. Расс, А.Н. Томаюк. Зависимость расширения и самонапряжения твердеющего напрягающего цемента от дисперсности золы.....	9
3.	Х.Ф. Иосн. Влияние добавки зол бурых углей на активность золопортландцементов.....	25
4.	Х.Ф. Иосн. О процессах, происходящих в ходе твердения в микроструктуре высокоалюминатной золопортландцементной пасты.....	39
5.	М.Г. Розенберг, Э.Ю. Пиксарв. Влияние состава трехкомпонентного сланцезольного цемента на стойкость пропаренного бетона в сульфатных растворах.....	49
6.	В.Х. Кикас, Р.Х. Пунтсо. Влияние содержания гипса и щелочей в портландцементе на нормальную густоту, сроки схватывания и длительность структурообразования цементной пасты с добавкой С-З.....	57
7.	С.И. Грабко, Э.Ю. Пиксарв. Исследование золы из установки по энерготехнологической переработке горячего сланца УТТ-3000 как добавки к портландцементу.....	67
8.	С.А. Докелин. Экономическая эффективность производства сланцезольных портландцементов.....	77

**ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

Труды ТПИ № 802

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ  
НА ИХ ОСНОВЕ**

Изучение золы сланца-дукерсита X1Y

На русском языке

Редактор Л. Микли

Техн. ред. В. Ранник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 22.04.85

Подписано к печати 23.10.85

МВ-08854

Формат 80x90/16. Печ. л. 5,5 + прилож. 0,5. Уч.-изд. л. 4,8

Тираж 300

Зак. № 815

Цена 70 коп.

Таллинский политехнический институт,

200026 Таллин, Эхитаяте тээ, 5

Ротапринт ТПИ, 200008, Таллин, ул. Коскла, 2/9





ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ  
НА ИХ ОСНОВЕ

Изучение золы сланца-кукерсита XIV

УДК 666.946.2

Кинетика развития самоупругения, свободного и "холостого" расширения в ранние стадии твердения напрягающего цемента. Кикас В.Х., Расс Ю.Г. - Труды Таллинского политехнического института, 1985, № 602, с. 3-7.

В статье рассматривается появление и развитие расширяющихся свойств напрягающего сланцезольного цемента в начальные сроки твердения (до 48 часов) в нормальных условиях. Установлено, что если свободное расширение появляется сразу после погружения образцов в воду, то самоупругение начинается после некоторой временной задержки, причем длительность задержки зависит от начальной прочности цемента.

Значение относительного "холостого" расширения стабилизируется к возрасту 48 часов, хотя свободное расширение и самоупругение продолжается до 7-14 суток. В конце статьи приводятся две возможные причины, вызывающие "холостое" расширение.

Таблиц - I, фигур - 3, библиографических наименований - 4.

УДК 666.946.2

Зависимость расширения и самоупругения твердеющего напрягающего цемента от дисперсности золы. Расс Ю.Г., Туманок А.Н. - Труды Таллинского политехнического института, 1985, № 602, с. 9-23.

Расширение твердеющих сланцезольных цементов обусловлено гашением  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и образованием этtringита. На расширение

влияет и количество золы в цементе. Чтобы устранить их влияние на расширение, препятствующее изучению действительных взаимосвязей между дисперсностью расширяющего компонента и деформативными свойствами сланцевольных цементов, были рассчитаны удельные расширения и самонапряжения на 1 % химического компонента, лимитирующего образование расширяющихся фаз. При обработке данных использовали математическую статистику. Установлено, что дисперсность золы имеет большое влияние на свободное расширение, но почти не влияет на самонапряжение. Это объясняется "холостым" расширением напрягающих цементов на базе более крупных фракций зол.

Таблиц - 5, фигур - 10, библиографических наименований - 5.

УДК 666.944.21

Влияние добавки зол бурых углей на активность золопортландцементов. Исоун Х.Ф. - Труды Таллинского политехнического института, 1985, № 602, с. 25-37.

В статье рассматриваются вопросы использования фракций зол бурых углей Канско-Ачинского бассейна в качестве минеральной добавки к портландцементу. Изучены золы Назаровской ГРЭС, Красноярской ТЭЦ-1 и Новосибирской ТЭЦ-3, сжигающих бурые угли Назаровского, Ирша-Бородинского и Березовского месторождений. Фракции зол подвергались химическому, рентгеновскому, электронно-микроскопическому и гранулометрическому анализам. Выяснилось, что мелкие фракции зол бурых углей, полученные из 3-х и 4-х полей электрофильтров, способны при 15-25%-ной добавке к цементу повысить его активность на 3-4 МПа.

Таблиц - 5, библиографических наименований - 2.

О процессах, происходящих в ходе твердения в микроструктуре высокоалюминатной золопортландцементной пасты. Исон Х.Ф. - Труды Таллинского политехнического института, 1985, № 602, с. 39-47.

Изучены процессы гидратации золопортландцементов, изготовленных с добавкой фракций летучей золы сланца-кукерсита и каменного угля. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено изменение в ходе твердения содержания в цементной пасте  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , этtringита, моносульфата и др. кристаллических соединений, а также субмикроструктурных гидросиликатов кальция. Выведены особенности образования портландцемента и этtringита в пастах из портландцемента и золопортландцементов в зависимости от содержания  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  в цементе. Указано, что степень гидратации клинкерной части золопортландцементов в сравнении с портландцементом в некоторой степени завышена, в основном, за счет увеличения в них истинного В/Ц, однако содержание "гидросиликатной массы" у золопортландцементов выше, в зависимости от активности золы, в раннем или более позднем возрасте твердения.

Таблиц - 2, фигур - 3, библиографических наименований - 7.

УДК 666.944.21:620.019.3

Влияние состава трехкомпонентного сланцезольного цемента на стойкость пропаренного бетона в сульфатных растворах. Розенберг М.Г., Пиксарв Э.Ю. - Труды Таллинского политехнического института, 1985, № 602, с. 49-56.

В статье изучается вопрос сульфатостойкости пропаренных при  $95^\circ\text{C}$  бетонов на трехкомпонентных сланцезольных цементах, состоящих из клинкера, мельчайшей фракции летучей сланцевой золы и минеральной добавки, в качестве которой использовались кварцевый песок и трепел.

Показывается, что трехкомпонентный сланцезольный портландцемент с содержанием трепела до 4 % превосходит сульфо-

тостойкий портландцемент по пластифицированности, прочно-сти, сульфатостойкости и морозостойкости. Стойкость против сульфатной коррозии трехкомпонентных сланцезольных цементов с микронаполнителем оказывается незначительной.

Таблиц - 3, фигур - 2, библиографических наименований - 3.

УДК 666.972.16:666.944.21

Влияние содержания гипса и щелочей в портландцементе на нормальную плотность, сроки схватывания и длительность структурообразования цементной пасты с добавкой С-3. Кикас В.Х., Пунтсо Р.Х. - Труды Таллинского политехнического института, 1985, № 602, с. 57-65.

В данной статье рассматривается влияние содержания щелочных сульфатов в цементе на НГ, сроки и длительность схватывания портландцементной пасты в присутствии суперпластификатора С-3.

При повышенных содержаниях щелочных сульфатов портландцемент имеет увеличенную водопотребность, а эффективность добавки С-3 с уменьшением НГ пасты снижается. В то же время, сроки и длительность схватывания при содержании  $K_2SO_4$  выше 3,1 % ускоряется, причем заметнее у цементных паст с суперпластификатором. Так при данном содержании щелочных сульфатов в портландцементе у цементных паст с суперпластификатором начало и конец схватывания наступает раньше, а длительность схватывания короче соответствующего показателя бездобавочной цементной пасты.

Фигур - 5, библиографических наименований - 5.

УДК 666.944.21

Исследование золы из установки по энерготехнологической переработке горючего сланца УТТ-3000 как добавки к портландцементу. Грабко С.И., Пиксарв Э.Ю. - Труды Таллинского политехнического института, 1985, № 602, с. 67-76.

В статье приводятся данные по зерновому, химическому и минералогическому составу проб золы из установки УТТ-3000.

Приводятся показатели плотности, прочности и морозостойкости мелкозернистых бетонов на золопортландцементях, содержащих добавку до 25 % такой золы, при нормальном твердении. Показано, что использование золы из установки УТТ-3000 в качестве добавки к цементам нецелесообразно, так как не обеспечивает ни технического, ни экономического эффекта.

Таблиц - 3, фигур - 6, библиографических наименований - 2.

УДК 666.944.21.003

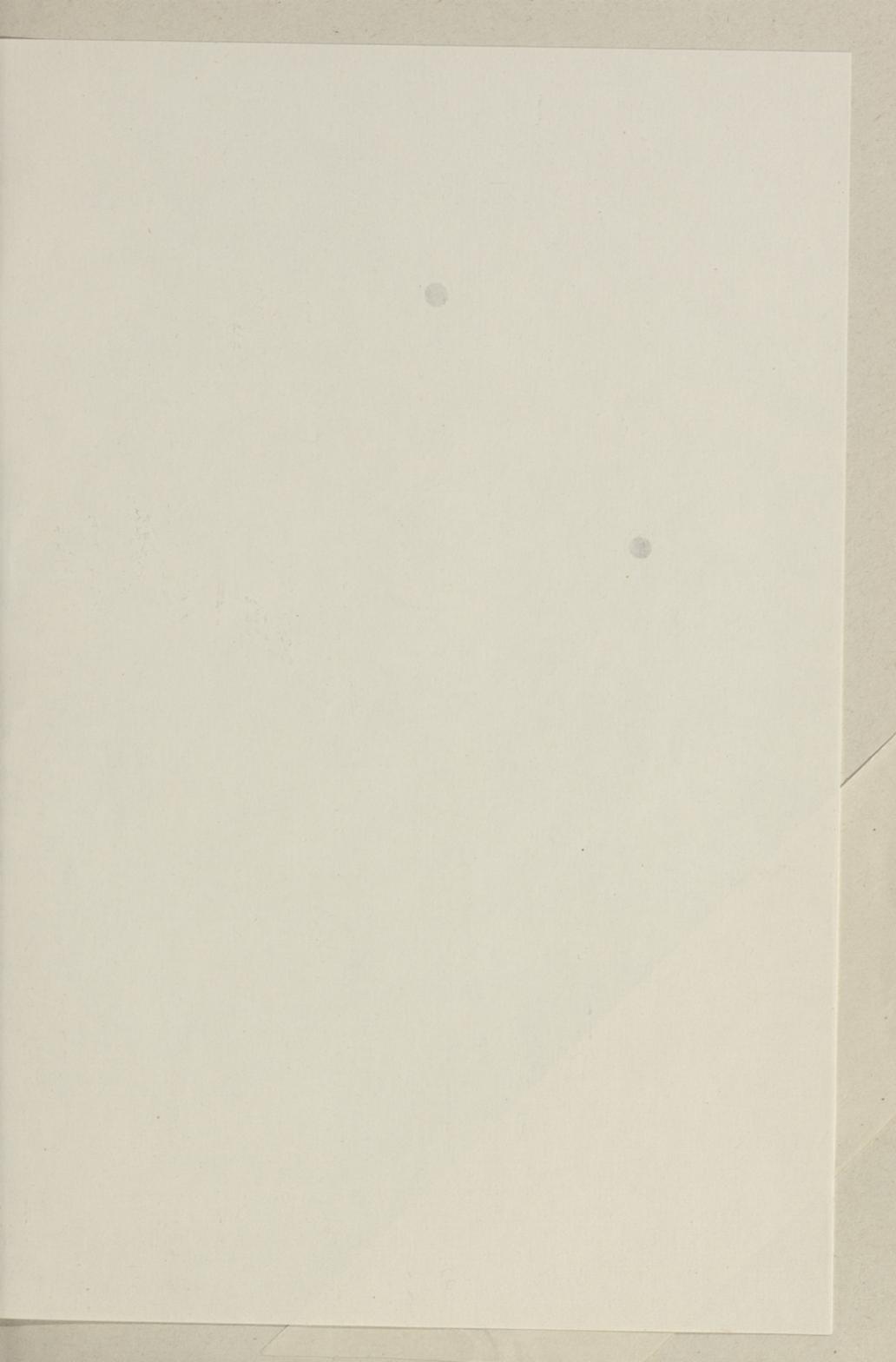
Экономическая эффективность производства сланцевольных портландцементов. Докелин С.А. - Труды Таллинского политехнического института, 1985, № 602, с. 77-84.

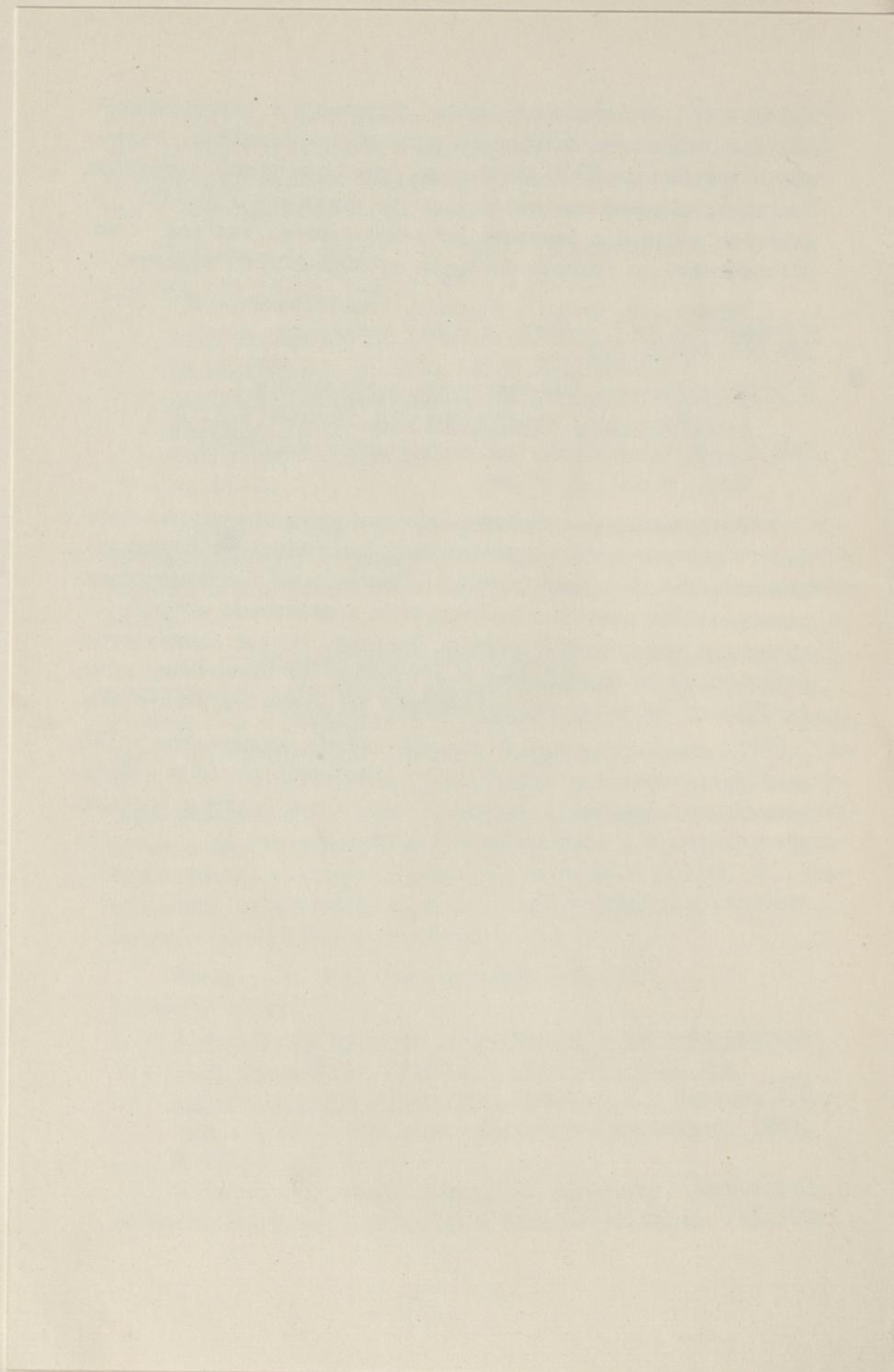
В статье дается технико-экономическая оценка расширения в Советском Союзе производства сланцевольных портландцементов. Объем производства в 12 млн. тонн высокомарочных сланцевольных цементов лимитируется количеством летучей сланцевой золы соответствующих фракций. Эффект оценивается отдельно по расположенному в Эстонской ССР цементному заводу "Пунане Кунда" и восьми заводам за пределами республики.

Годовой народнохозяйственный эффект оценивается в 150 млн. руб., при этом ожидается существенная экономия энергетических и трудовых ресурсов, а также транспортных средств.

Таблиц - 3, библиографических наименований - 8.









Цена 70 коп.