

Ep. 6.7
498

ISSN 0136-3549
0203-9710

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

498

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

**ТРИ
'80**

ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ
ИЗ ЗОЛ
ТВЕРДЫХ
ТОПЛИВ



УДК 666

●
ТЕОРИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ
ИЗ ЗОЛ
ТВЕРДЫХ
ТОПЛИВ

Изучение золы сланца-куккерсита X

Таллин 1980



ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕМЕНТА
НА ИЗМЕНЕНИЕ pH ТЕСТА И РАСТВОРА

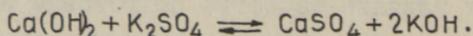
У пропаренных бетонов, изготовленных на основе цементов с высоким содержанием щелочных соединений, в воде или во влажном воздухе часто наблюдаются признаки коррозии — снижение прочности, чрезмерное расширение и образование трещин. Проведенные исследования [1, 2, 3, 4] показали, что упомянутая коррозия обусловлена изменениями в сульфатсодержащих фазах цементного камня при пропаривании бетона и при последующем его твердении. Эти изменения в свою очередь предопределяются концентрацией ионов OH^- в жидкой фазе, то есть зависят от pH жидкой фазы цементного камня. Таким образом, измерение pH жидкой фазы в твердеющем бетоне, растворе или тесте позволит лучше уяснить причины, вызывающие коррозию.

Прямое определение pH теста или раствора, твердеющего в нормальных условиях, проводилось рядом исследователей [5, 6, 7], которые измеряли э.д.с. гальванического элемента, составленного из металлоксидного и насыщенного каломельного электродов, погруженных в исследуемое цементное тесто или раствор. В качестве металлоксидного электрода применялись сурьмяный или вольфрамовый электроды. При использовании металлоксидных электродов и постоянных условиях опыта потенциал цепи не всегда хорошо воспроизводим, так как на него оказывают влияние качество подготовки поверхности электродов и возможные побочные реакции между ионами. Определение усложняет также возникновение при твердении цемента золь — концентрационного эффекта, изменяющего потенциал жидкой фазы вследствие изменения диэлектрической проницаемости и вязкости плотной части двойного слоя [8].

Целью настоящей работы было изучение влияния щелочных сульфатов, содержащихся в цементе, на формирование рН жидкой фазы цементного теста и раствора, твердеющих в нормальных условиях. Для проведения исследования были изготовлены соответствующие цементы на основе клинкера Здолбуновского цементного завода. При изготовлении цементов добавлялись гипс и K_2SO_4 в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе составляло 3,5 %, а содержание K_2O составляло 0,4; 1,0; 2,0 и 3,0 %. Сланцезольные портландцементы изготавливались совместным помолом клинкера и мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита. Удельная поверхность цементов находилась в пределах 280–300 м²/кг.

Изготовление электродов и измерение рН проводилось по методике, разработанной академиком Мчедлов-Петросяном [5]. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод; для измерений использовался вольфрамовый электрод. Вследствие неудовлетворительной воспроизводимости определений, которая, как было упомянуто, обусловлена влиянием капиллярного двойного слоя, опыты повторялись по 3–4 раза, причем каждый раз производилась очистка электродов, их окисление и калибровка с помощью буферных растворов, имеющих определенные значения рН.

На фиг. I графически представлено изменение рН цементного теста в зависимости от времени твердения, содержания K_2SO_4 в цементе и водоцементного отношения теста. Из фигуры видно, что после изготовления теста его рН в первые 5–8 часов постоянно возрастает, достигая значения 13,3 – 14,1. При этом, чем больше содержание K_2SO_4 в цементе, тем выше значение рН цементного теста. Следовательно, увеличение рН происходит в результате реакции между выделяющейся при твердении цемента гидроксидом кальция и содержащимся в цементе K_2SO_4 :



Так как $CaSO_4$ связывается в труднорастворимое комплексное соединение – гидросульфатоалюминат кальция, то реакция практически смещается направо, в связи с чем концентрация ионов OH^- в тесте возрастает.

При содержании K_2O в цементе 0,40 % к концу пятого-седьмого часа твердения рН жидкой фазы теста достигает зна-

чения 13,3-13,5, при I %-ном содержании K_2O - 13,3-13,7 и при 2 %-ном содержании K_2O - 13,5-14,0 %. После двух суток твердения рН цементного теста имеет следующие значения:

Содержание K_2SO_4 в поргланцементе (K_2O %)	Среднее рН	Пределы значений рН
0,4	13,4	13,24-13,52
1,0	13,5	13,34-13,68
2,0	14,07	14,0 -14,19

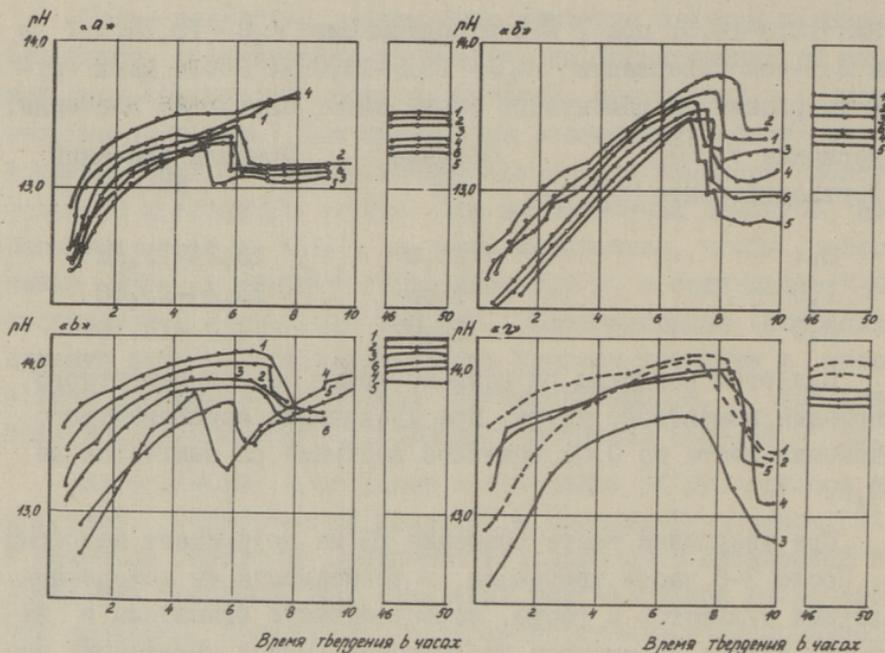
При этом величина рН зависит также от водоцементного отношения цементного теста. При увеличении водоцементного отношения теста на 0,02 конечное значение рН снижается на $\sim 0,2$.

При твердении теста значение рН не возрастает непрерывно. После 3-8 часов твердения, в зависимости от содержания щелочных сульфатов в тесте, водоцементного отношения и некоторых других параметров, наблюдается резкое уменьшение значения рН. При этом рН жидкой фазы в течение часа может снизиться на две единицы. Резкое уменьшение рН по времени совпадает с резким увеличением пластической прочности и, по-видимому, обусловлено связыванием ионов OH^- с ионами H^+ кремневой кислоты [5].

Параллельно измерениям рН при твердении цементного теста через каждые два часа проводился рентгеноструктурный анализ. Результаты этого анализа представлены графически на фиг. 2 и 3.

Из фиг. 2 видно, что резкое уменьшение содержания кристаллических $Ca(OH)_2$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в цементном тесте при I %-ном содержании K_2O по времени совпадает с резким падением величины рН. Одновременно скорость образования гидросульфоалюмината кальция - этtringита достигает максимума.

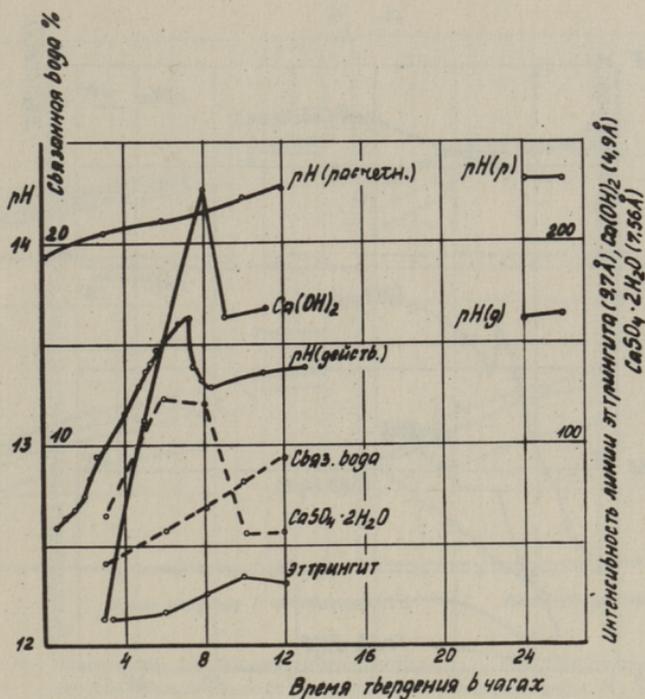
При более высоком содержании K_2O в цементном тесте, составляющем 2 % (фиг. 3), на соответствующих рентгенограммах в период снижения рН теста наблюдается остановка в росте интенсивности линий $Ca(OH)_2$. Вообще же при содержании в цементе 2 % K_2O интенсивность линий $Ca(OH)_2$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ на рентгенограммах значительно меньше, чем в слу-



Фиг. 1. Изменение pH цементного теста в зависимости от продолжительности твердения цемента при 20 °С и от содержания K_2SO_4 в цементе:

- "а" Содержание K_2SO_4 в цементе 0,4 % (K_2O):
 1, 2, 3 - В/Ц теста 0,27; 4, 5, 6 - В/Ц теста 0,29.
- "б" Содержание K_2SO_4 1,0 % (K_2O):
 1, 2, 3 - В/Ц теста 0,27; 4, 5, 6 - В/Ц теста 0,29.
- "в" Содержание K_2SO_4 2,0 % (K_2O):
 1, 2, 3 - В/Ц теста 0,27; 4, 5, 6 - В/Ц теста 0,29.
- "г" Сланцеозольный портландцемент - 20 % золы - 1, 2;
 сланцеозольный портландцемент - 30 % золы - 3, 4, 5;
 В/Ц теста 0,27.

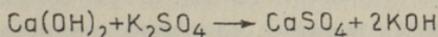
чае цементов с малым содержанием K_2O , равным I %. Это явление обусловлено особенностями получения цементов. Так как эти цементы изготавливались с одинаковым содержанием SO_3 , равным 3,5 %, и разным содержанием K_2O , обеспечиваемым за счет добавления к клинкеру соответствующих количеств K_2SO_4 и гипса, то в цементе с содержанием 2 % K_2O начальное содержание гипса было в ~1,5 раза меньше, чем в цементе с содержанием I % K_2O . При твердении теста в результате приведенной выше обменной реакции образуется больше вторичного гипса, и соответственно связывается большее количество $Ca(OH)_2$, что и ведет к снижению общего количества гидроксида кальция. Под влиянием же вторичного гипса образование



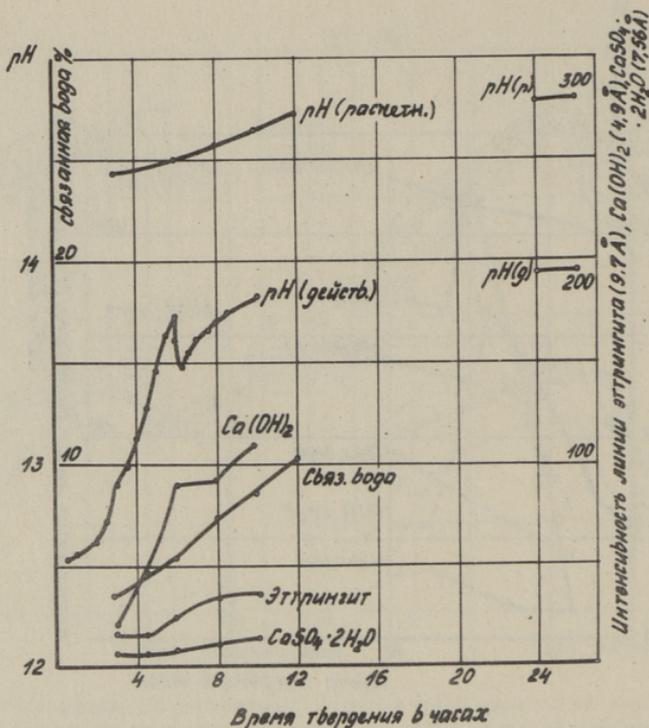
Фиг. 2. Изменение фазового состава цемента на начальном этапе твердения в нормальных условиях. Содержание K_2SO_4 в цементе 1% (K_2O).

этtringита ускоряется, так как этот процесс уже не лимитируется медленным растворением гипса. Вот почему скорость образования этtringита в цементах с более высоким содержанием K_2SO_4 большая, чем в случае цементов с низким содержанием K_2SO_4 .

На фиг. 2 и 3 приводятся также расчетные кривые изменения рН. В основу расчета значений рН принято, что реакция



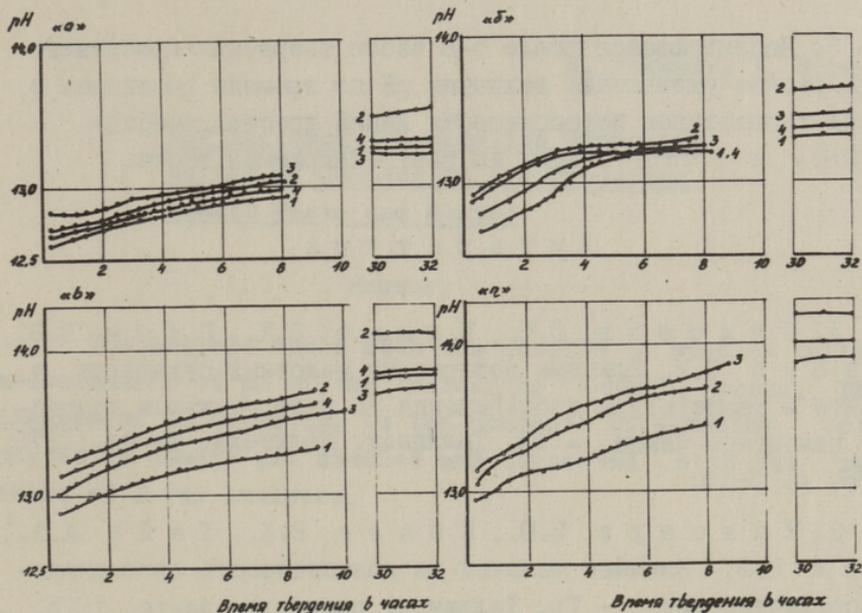
происходит сразу и полностью и количество жидкой фазы теста составляет разницу между количеством воды затворения и количеством воды, связанной в новообразования. Водородный показатель рассчитывался на основании концентраций ионов OH^- гидроокислов калия и кальция и соответствующих коэффициентов активности, причем общую ионную силу системы не учитывали.



Фиг. 3. Изменение фазового состава цемента на начальном этапе твердения в нормальных условиях. Содержание K_2SO_4 в цементе 2% (K_2O).

Из фигур 2 и 3 видно, что разница между действительным и расчетным значениями pH в начальный период твердения составляет $\sim 1,6$ и через 6–7 часов твердения – 0,5–0,7 единицы pH. Следовательно, вышеупомянутая обменная реакция сначала происходит замедленно, чем кстати объясняется и малая интенсивность линий $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ на рентгенограммах при содержании 2% K_2O в цементе. После суточного твердения действительное значение pH отстает от расчетного на 0,6 – 0,8. Разница может быть обусловлена неучетом общей ионной силы жидкой фазы или недостатками методики определения – возникновением дополнительных потенциалов в тесте.

На фиг. 4 представлен ход формирования pH жидкой фазы растворов состава 1:3 (цемент : вольский песок) при $B/C=0,40$, изготовленных на основе цементов с разным содержанием K_2SO_4 и твердеющих в насыщенном влагой воздухе. Из фигуры видно, что значение pH жидкой фазы раствора значительно меньше, чем в случае теста. В общем же pH раствора также возрастает



Фиг. 4. Изменение pH цементного раствора 1:3 в зависимости от продолжительности твердения и содержания K_2SO_4 в цементе; В/Ц раствора 0,4:

- "а" Содержание K_2SO_4 в цементе 0,4 % (K_2O).
- "б" Содержание K_2SO_4 в цементе 1,5 % (K_2O).
- "в" Содержание K_2SO_4 в цементе 2,0 % (K_2O).
- "г" Содержание K_2SO_4 в цементе 3,0 % (K_2O).

с увеличением содержания K_2SO_4 в цементе. Последнее существенно влияет на рост pH раствора до содержания K_2O , равного 2 %; дальнейшее же увеличение содержания K_2O практически незначительно увеличивает значение pH.

В ы в о д ы

1. pH растворов и бетонов, изготовленных на основе цементов, содержащих щелочные сульфаты, зависит от содержания последних. С увеличением содержания щелочных сульфатов свыше 2 % K_2O существенного увеличения величины pH больше не происходит.

2. При твердении в нормальных условиях обменная реакция между гидроксидом кальция и сульфатом калия в цементе протекает сравнительно медленно. Основная часть этой реакции протекает в первые 6-8 часов твердения.

3. Наблюдающееся после 5-8 часов твердения цементного теста резкое уменьшение величины рН по времени совпадает с резким уменьшением интенсивности линий кристаллических $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на рентгенограммах теста.

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., Н у р м В.Э., Г р а б к о С.И. Влияние содержания щелочных сульфатов в цементе и температуры пропаривания на деструктивные процессы в цементном камне. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1979, № 469, с. 3-15.

2. П и к с а р в Э.Ю., К и к а с В.Х., Х а й н А.А., Н у р м В.Э. Влияние щелочей на долговечность пропаренного портландцемента. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 388, с. 71-85.

3. П и к с а р в Э.Ю., К и к а с В.Х., Н у р м В.Э. Влияние растворимых щелочных соединений на прочностные свойства песчаных бетонов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 434, с. 3-13.

4. Ш е й к и н А.Е., К у р б а т о в а И.И., Ф е д о р о в А.Е., Ш в е д о в В.Н. Влияние сульфатосодержащих фаз на прочность цементного камня. - У I Международный конгресс по химии цемента. М., 1974.

5. M t s h e d l o v - P e t r o s s i a n, O. P., S a l o p, G. A. Untersuchung des Erhärtungsvorganges durch pH-Wert-Messung. - Silikattechnik, 1966, 7.

6. D e h l e r, E. Bestimmung des pH-Wertes von Mörtel und Beton. - Baustoffindustrie, 1965, 8.

7. С а л о п Г.А. Исследование методов наблюдения и контроля за процессами твердения цементного камня. Автореферат дис., КИСИ, Киев, 1964.

8. К р о й т Г. Наука о коллоидах. ИЛ, 1955.

9. М ч е д л о в - П е т р о с я н О.П. Химия неорганических строительных материалов. М., Стройиздат, 1971.

The Influence of Alkaline Compounds
on the pH Changes in the Hardening
Cement Paste and Mortar

Summary

The article deals with the results of studies on the measurements of pH of the hardening cement paste. The changes of pH depending on the contents of alkaline sulphates in cement are studied and connected with the results of X-ray analyses.

СВОЙСТВА БЕТОНОВ НА СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТАХ С МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

В цементной промышленности производство цементного клинкера является трудоемким и дорогостоящим процессом. Одним из путей снижения содержания клинкера в цементе является производство вяжущих с использованием зол сланца-кукерсита.

В проблемной лаборатории строительных материалов Таллинского политехнического института разработан состав сланцевого цемента с микронаполнителями:

портландцементный клинкер	45-55 %
мелкая или мельчайшая фракция летучей золы	25-35 %
микронаполнитель (кварцевый песок, известняк)	15-25 %

В статье рассматриваются свойства бетонов на разных цементах, полученных совместным помолом исходных компонентов в лабораторной шаровой мельнице.

Состав и прочностные показатели использованных цементов приведены в таблице I.

Физико-химические показатели использованной летучей золы как компонента цемента приведены в таблице 2. Для сравнения помимо золы сланца-кукерсита использовалась бураугольная зола Назаровской ГРЭС.

При изготовлении вяжущих был применен клинкер завода "Пунане Кунда" с содержанием $SO_3 - 0,68 \%$.

На базе полученных цементов изготавливались бетонные смеси, в которых в качестве заполнителя использовались кварцевый песок и известняковый щебень. Расход цемента составлял 250, 350 и 450 кг/м³, а расход щебня во всех сме-

Т а б л и ц а I

Состав и прочностные показатели использованных цементов по ГОСТу 310-76

Обозначение цемента	Использованная зола	Состав цемента, %			Модуль качест- ва золы	Удельная по- верхность цемента м ² /кг	В/Ц	Прочн. МПа при сжатии изгибе в возрасте 28 суток
		клин- кер	гипс	зола				
Ц-1	№ 1	50	-	30	754	384	0,33	52,5
Ц-2	№ 2	50	-	30	455	347	0,34	50,1
Ц-3	№ 3	50	-	30	301	328	0,33	48,1
Ц-4	№ 4	50	-	30	260	331	0,34	47,3
Ц-5	№ 5	50	-	30	167	334	0,34	44,0
Ц-6	№ 6	50	-	30	-	331	0,35	40,7
Ц-7	-	94,6	5,4	-	-	322	0,37	53,3
Ц-8	-	47,3	2,7	-	-	314	0,36	31,7

сях - 1200 кг/м³. Удобоукладываемость бетонных смесей составляла 2-3 см.

Использовались два режима твердения: в нормальных условиях при 20 °С и при пропаривании (80 °С) в режиме 3+6+2 часа. Для определения прочности при сжатии изготавливались образцы размерами 10х10х10 см. Полученные при испытании результаты пересчитывались на стандартные образцы-кубы размером 15х15х15 см (ГОСТ 10180-78).

Для изучения деформаций изготавливались образцы размером 7х7х28 см со специальными упорами-фиксаторами на торцах. Деформация бетонов замерялась при помощи индикаторных часов на специально изготовленном штативе.

Т а б л и ц а 2

Физико-химические показатели использованной
летучей золы

Обозначение	Наименование теплоэлектростанции	Удельная поверхность, м ² /кг	Содержание СаО _{св} , %	Модуль качества золы
№ 1	} Прибалтийская ГРЭС	468	6,2	754
№ 2		395	8,6	455
№ 3		298	9,9	301
№ 4		312	12,0	260
№ 5		284	17,0	167
№ 6	Назаровская ГРЭС	300		

В таблице 3 приведены прочностные показатели бетонов на разных цементах при разных расходах вяжущего. Как видно из приведенных данных, 30 %-ная добавка золы в составе цемента повышает прочность при сжатии бетона при минимальном расходе цемента более чем в 2 раза в сравнении с цементом с таким же содержанием клинкера без добавки золы. Прирост прочности еще более возрастает, если расход цемента повышается.

Влияние добавки золы особенно существенно при пропаривании бетона. Коэффициенты эффективности пропаривания сланцезольных цементов K_1 и K_2 превышают соответствующие коэффициенты для обыкновенного портландцемента (табл.3).

Т а б л и ц а 3

Прочностные показатели бетонов разных составов при удобоукладываемости смеси 2-3 см

Обозначение цемента	Состав цемента	Расход цемента, кг/м ³	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа			Коэффициент эффективности пропаривания		
				7 сут-ток	28 сут-ток	нормальное твердение при +20 °С	пропаривание при +80 °С	К ₁	К ₂
Ц-2	50 % клинкера + 30 % золы № 2 + 20 % кварц. песка	250	0,71	14,1	21,3	12,1	23,2	0,57	1,09
Ц-2		350	0,45	29,0	43,0	29,0	45,2	0,67	1,05
Ц-2		450	0,38	39,7	53,0	34,8	55,0	0,66	1,04
Ц-7	94,4 % клинкера + 5,6 % гипса	250	0,79	15,7	23,9	13,0	25,3	0,54	1,06
Ц-7		350	0,52	33,6	44,9	30,0	46,2	0,67	1,03
Ц-7		450	0,42	41,5	54,1	35,0	56,5	0,65	1,04
Ц-8	47,3 % клинкера + 2,7 % гипса + 50 % кварц. песка	250	0,72	7,0	11,1	5,2	11,5	0,47	1,04
Ц-8		350	0,59	9,6	16,0	7,0	14,8	0,44	0,93
Ц-8		450	0,44	11,0	19,0	8,5	17,0	0,45	0,89

Величины этих коэффициентов свидетельствуют о том, что прочность бетонов на сланцезольном цементе после пропаривания существенно возрастает.

Из вышеприведенных опытных данных видно, что сланцезольный цемент обладает свойствами пластифицированных цементов. Водопотребность бетонных смесей на этом цементе на 10–20 % ниже, чем при использовании обычного портландцемента.

Пластифицированный характер цемента обуславливается не поверхностной активностью органических добавок, как это характерно для выпускаемых промышленностью известных пластифицированных цементов, а специфическими свойствами летучей сланцевой золы.

С целью оценить экономию клинкера при производстве цементов были вычислены удельные расходы цемента и клинкера в килограммах для обеспечения I МПа прочности бетона при сжатии (табл. 4). При сравнении испытанных цементов выясняется, что удельные расходы цемента при применении сланцезольного и обыкновенного портландцемента близки. Однако удельный расход клинкера при использовании сланцезольного портландцемента в среднем в 1,8 раза меньше, чем при применении обыкновенного портландцемента.

При использовании зол разного качества активность цемента и прочностные показатели бетона с уменьшением модуля качества сланцевой золы понижаются (табл. 5).

Коэффициенты эффективности пропаривания k_1 также понижаются с уменьшением модуля качества сланцевой золы. При применении зол бурого угля Назаровской ГРЭС наблюдаются пониженные показатели прочности, особенно при пропаривании.

Сланцезольные цементы являются безусадочными. В табл. 6 приводятся данные о влажностных деформациях бетонов. Образцы подвергались высушиванию с возраста 7 суток в воздушной среде с относительной влажностью в 50 ± 5 % и температурой 20 ± 2 °C после суточного твердения в формах в насыщенном влагой воздухе и 6-суточного твердения в воде.

Результаты опытов (табл. 6) показывают, что усадка бетонов понижается с уменьшением модуля качества использованной сланцевой золы в цементе. Усадка бетонов на сланцезоль-

Удельные расходы цемента и клинкера в кг для обеспечения I МПа прочности бетона при сжатии

Обозначение цемента	Состав цемента	Расход цемента, кг/м ³	Удельный расход в кг на единицу прочности бетона			
			после нормального твердения при +20 °С 28 суток	после пропаривания при +80 °С в возрасте 28 суток	цемент	клинкера
Ц-2	50 % клинкера + 30 % золы № 2 + 20 % кварцевого песка	250	11,7	5,8	10,8	5,4
Ц-2		350	8,2	4,1	7,8	3,9
Ц-2		450	8,5	4,2	8,2	4,1
Ц-7	94,4 % клинкера + 5,6 % гипса	250	10,4	9,8	9,9	9,4
Ц-7		350	7,8	7,4	7,6	7,2
Ц-7		450	8,3	7,8	8,0	7,6
Ц-8	47,3 % клинкера + 2,7 % гипса + 50 % кварцевого песка	250	22,6	10,7	21,8	10,3
Ц-8		350	21,9	10,4	23,6	11,2
Ц-8		450	23,6	11,2	26,4	12,5

Прочностные показатели бетонов на цементах, содержащих 50 % клинкера, 30 % золы и 20 % кварцевого песка. Расход цемента в бетоне 350 кг/м³, удобоукладываемость бетонной смеси - 2-3 см

Обозначение цемента	Исползованной золы	Модуль качества золы	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа			Коэффициенты эффективности пропаривания		
				нормальное твердение при +20 °С	пропаривание при +80 °С	28 суток	К I	К 2	
			7 суток	28 суток	1 сут-ки	28 суток			
Ц-1	№ 1	754	0,45	31,5	48,1	31,7	46,3	0,66	0,96
Ц-2	№ 2	455	0,45	29,0	43,0	29,0	45,2	0,67	1,05
Ц-3	№ 3	301	0,44	28,7	43,0	27,5	43,4	0,64	1,01
Ц-4	№ 4	260	0,48	28,0	42,1	24,6	41,0	0,58	0,97
Ц-5	№ 5	167	0,49	27,1	40,6	23,7	40,2	0,58	0,99
Ц-6	№ 6		0,53	26,0	38,8	19,1	31,9	0,49	0,82

Влажностные деформации бетонов с расходом цемента 350 кг/м³ и одинаковой удобоукладываемостью бетонной смеси 2-3 см

Обозначение цемента	Состав цемента	Модуль качества золь	В/Ц	Влажностные деформации, мм/м		Потери вяжущих при высыхании в течение 28 суток, %
				в воде в течение первых 6 суток (расширение)	в воздушной среде в течение последних 28 суток (усадка)	
Ц-1	50 % клинкера +	754	0,45	0,16	-0,46	2,8
Ц-2	30 % золь +	455	0,45	0,18	-0,40	3,0
Ц-3	20 % кварцевого песка	301	0,44	0,21	-0,42	3,0
Ц-4		260	0,48	0,21	-0,38	3,1
Ц-5		167	0,49	0,26	-0,38	3,3
Ц-6			0,53	0,09	-0,40	3,4
Ц-7	94,4 % клинкера + 5,6 % гипса		0,52	0,02	-0,30	2,4
Ц-8	47,3 % клинкера + 2,7 % гипса + 50 % кварцевого песка		0,59	0,05	-0,32	4,6

ных цементах больше, чем у бетонов на обыкновенном пор-
ландцементе. Однако суммарная деформация усадки бетонов
на сланцевольных цементах меньше, так как они успевают зна-
чительно расширяться перед испытанием на усадку.

В ы в о д ы

1. Экономия клинкера в цементной промышленности обес-
печивает сланцевольный цемент следующего состава:

портландцементный клинкер	45-55 %
мелкая или мельчайшая фракция летучей золы	25-35 %
кварцевый песок	15-25 %

2. Бетоны на цементах вышеуказанного состава имеют мар-
ку "400", если расход цемента составляет не менее 350 кг/м^3
и удобоукладываемость бетонной смеси не превышает 2-3 см.

I. Laul, A. Hain

The Properties of Concretes Based on Oil-Shale Ash Cement with Microfillers

Summary

The paper describes the building materials obtained
by grinding together 50 per cent Portland cement clinker,
30 per cent oil-shale kukersite fly-ash and 20 per cent
quartz sand.

Concretes with different water-cement ratio and dif-
ferent cement contents at equal terms of workability were
produced.

The results of experiments show that the concretes
based on oil shale ash cement with microfillers are rapid-
hardening and greatly efficient in steam-curing.

В.Х. Кикас, Х.Ф. Йоон

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЗОЛ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ НА
СВОЙСТВА ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

В условиях нарастающего развития промышленности возникает вопрос о рациональном использовании природных ресурсов. Поскольку запасы жидкого топлива быстрыми темпами уменьшаются, следует обратить большее внимание на использование твердых топлив в разных отраслях народного хозяйства. При использовании твердых топлив в энергетической промышленности возникает вопрос об использовании больших количеств золы и шлака, ежегодный выход которых в СССР составляет около 80 млн. тонн. Для размещения таких количеств отходов требуются значительные расходы. Кроме того, такие "золошлаковые бассейны" сильно загрязняют природу.

К настоящему времени известно множество возможностей использования зол твердых топлив в разных отраслях народного хозяйства — в строительстве, в сельском хозяйстве и т.д. Одним из наиболее эффективных путей использования летучей золы твердых топлив является введение добавки золы к портландцементу, а также непосредственно в бетонную смесь. Из строительной практики известны многие примеры использования добавки золы при строительстве больших плотин. Добавка золы, введенная в бетонную смесь, кроме экономии цемента придает бетону ряд преимуществ в сравнении с бетоном без добавки золы, которые особенно хорошо проявляется при сооружении массивных бетонных конструкций — это уменьшение водопотребности, уменьшение экзотермии, т.е. "потенциал прочности" и т.п.

Другой возможностью является совместный помол добавки золы и цементного клинкера. Таким образом можно по-

лучать зольные портландцементы с разными специальными свойствами.

На цементном заводе "Пунане Кунда" полностью освоена технология производства сланцезольного портландцемента марки 500, внедряется технология сульфатостойкого сланцезольного портландцемента и портландцемента с добавкой золы.

В данной статье рассматриваются возможности получения эффективных золопортландцементов с добавкой золы каменных и бурых углей.

I. Характеристика зол твердых топлив

Исследованиям подвергались золы трех основных видов твердых топлив - каменного и бурого угля, а также сланца-кукерсита. Были отобраны пробы из разных котлов и золоулавливающих систем Иркутской ТЭЦ-1, Ладыжинской, Назаровской и Прибалтийской ГРЭС. Химический состав зол приведен в таблице I.

Как видно из таблицы I, золы Иркутской ТЭЦ-1 и Ладыжинской ГРЭС являются типичными золами каменных углей, которые характеризуются пониженным содержанием CaO и довольно высоким содержанием SiO_2 и Al_2O_3 . Разница в содержании несгоревшего топлива вызвана, в первую очередь, тем фактом, что на Иркутской ТЭЦ-1 сжигают черемховские тугоплавкие каменные угли, у которых минеральная и органическая часть распределены равномерно. Таким образом, при сжигании в пылевидном состоянии минеральная часть мешает полному сгоранию, а органическая часть - полному спеканию. Поскольку частица топлива находится в зоне горения очень короткое время (2-6 секунд), образующаяся зола характеризуется повышенным содержанием несгоревшего топлива, а частицы золы - повышенной пористостью.

На Ладыжинской ГРЭС сжигают длиннопламенные и газовые каменные угли Донецкого бассейна, в которых минеральная и органическая части распределены более неравномерно и, таким образом, частицы органической части горят полностью, а минеральная часть спекается. Примерно аналогичная картина наблюдается и при сжигании бурых углей и сланца-кукерсита.

Химический состав зол

№ ц/п	Электростанция	Обозначение котла, т/ч	Нагрузка котла, т/ч	Содержание, %							Удельная масса, г/см ³		
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃		CaO _{св}	пл.п.
1.	Иркутская ТЭЦ-1	ИрКЕ	125	61,5	22,2	4,2	10,4	0,09	0,11	-	-	3,43	1,81
2.	Ладвинская ГРЭС	ЛаДЕ	950	51,7	23,7	3,9	12,1	0,50	2,33	0,49	-	0,52	2,38
3.	Назаровская ГРЭС	НаЗЕ	1600	29,4	9,8	36,3	13,9	0,52	0,29	5,42	4,5	0,67	2,89
4.	Прибалтийская ГРЭС	ПриБЕ	190	28,3	8,7	43,6	4,7	0,16	3,24	8,7	7,6	0,34	2,67

Таблица 2

Гранулометрический состав зол

№ ц/п	Обозначение золы	Удельная поверхность м ² /кг	Средний меданный размер, мкм	Неоднородность зернового состава,	Количество частиц в золе, %					
					до 10	10-30	30-60	60-90	90	
1.	ИрКЕ	300	10	1,16	49	26	8	9	8	
2.	ЛаДЕ	231	13	1,06	30	40	18	7	5	
3.	НаЗЕ	229	16	1,08	33	33	17	9	8	
4.	ПриБЕ	313	8	0,70	60	36	4	-	-	

По минералогическому составу золы каменных углей довольно однотипны. Они состоят в основном из малоактивного стекла и небольших количеств инертных минералов, таких как α -кварц, микроклин, муллит.

Золы бурых углей имеют более разнообразный состав. Кроме малоактивного стекла в золе встречаются такие минералы как β - C_2S , CS , CA , ангидрит, магнетит, C_2F , периклаз, а также свободная окись кальция и активная стекловидная фаза. Благодаря этому золы бурых углей обладают слабо выраженными вяжущими свойствами.

Сланцевые золы состоят в основном из четырех фаз: клинкерные минералы β - C_2S , CA ; воздушные вяжущие $CaO_{св}$ и ангидрит; активная стекловидная фаза и нерастворимая в 3 %-ном растворе соляной кислоты часть. Сланцевые золы обладают довольно хорошо выраженными вяжущими свойствами. Гранулометрический состав зол приведен в таблице 2.

Гранулометрический состав золы зависит в основном от степени и метода измельчения топлива. Оценка тонкости золы по удельной поверхности не является объективным методом оценки золы с точки зрения использования ее в качестве добавки к портландцементу. Это, в основном, обусловлено тем, что находящееся в золе негоревшее топливо значительно увеличивает удельную поверхность. В золах с небольшим количеством негоревшего топлива этот параметр хорошо характеризует тонкость золы. Однако для характеристики зернового состава более подходящими являются показатели медианного размера зерен и неоднородности зернового состава. Эти показатели использовались В.Х. Кикасом и Э.И. Уусталу [1] для характеристики зернового состава сланцевой золы с целью ее применения в качестве добавки к портландцементу.

2. Свойства золопортландцементов

В исследовании использовался клинкер рядовой продукции цементного завода "Пунане Кунда" (ПК), отобранный 30.03.78 г., имеющий минералогический состав C_3S - 55,5 %, C_2S - 20,9 %, C_3A - 8,0 %, C_4AF - 10,8 %, содержание SO_3 - 1,52 % и щелочей (R_2O) - 1,08 %, и клинкер Рижского цементного завода (РК) с минералогическим составом: C_3S - 56,6 %, C_2S - 19,5 %, C_3A - 4,2 %, C_4AF - 16,3 %, содержание SO_3 - 0,16 и щелочей (R_2O) - 0,35 %.

Добавка золы вводилась в количестве 15, 22,5 и 30 %. Золопортландцементы изготовлялись в лабораторной шаровой мельнице в два этапа - предварительный размол клинкера и добавок до удельной поверхности $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ и смешивание компонентов резиновыми шарами в течение 30 минут. Добавку гипса вводили в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе было 3,0 %.

Испытания цементов проводили на образцах $40 \times 40 \times 160$ мм, изготовленных по ГОСТу 310.4-76 из мелкозернистого бетона 1:3 (цемент:песок карьера "Мяннику") с распливом конуса П18 ± 3 мм.

Твердение образцов проходило в воде при температуре $+20^\circ \text{C}$. Испытания для определения прочности при изгибе и сжатии проводили после 7, 28, 360 суток твердения.

Прочности при изгибе и сжатии при твердении в нормальных условиях приведены в таблице 3.

Из приведенных данных видно, что добавки каменно- и буроугольных зол снижают прочность золопортландцементных бетонов. При этом добавка золы Иркутской ТЭЦ повышает водоцементное отношение на 0,01-0,02 и падение прочности более четко выражено, чем в случае зол Ладжинской и Назаровской ГРЭС, которые снижают водоцементное отношение на величину, сравнимую с добавкой летучей золы Прибалтийской ГРЭС. Падение прочности при этом можно объяснить следующим образом. Частицы золы с гладкой поверхностью помещаются в пустотах между клинкерными зернами. Поскольку химически эти частицы малоактивны, их можно сравнить со стеклянными шариками. В результате среднее расстояние между клинкерными зернами увеличивается и образование прочных контактов между ними затрудняется. В более поздние сроки твердения малоактивное стекло активизируется и вследствие "пуццоланового твердения" прочность значительно возрастает. Как видно из таблицы 4, прирост прочности до возраста 1 года у бетонов на рижском клинкере больше. Это вызвано, очевидно, тем, что высокое содержание щелочных сульфатов в клинкере завода "Пунане Кунда" дает более быстрый прирост прочности в начале твердения, который со временем затухает.

Прочностные показатели мелкозернистых золоторландцементных бетонов

Состав цемента	В/Ц	Распыль конуса, мм	Прочность при сжатии, МПа в возрасте				Прочность при изгибе, МПа, в возрасте			
			7 су- ток	28 су- ток	360 су- ток	при твердении в воде	7 су- ток	28 су- ток	360 су- ток	ток
I	2	3	4	5	6	7	8	9	8	9
ШК+гипс (г)	0,44	II7	44,0	53,0	62,5	7,6	8,8	10,0	8,8	10,0
ШК+Г+15 % ИркЕ	0,45	II7	41,6	52,6	66,4	7,4	8,7	10,0	8,7	10,0
ШК+Г+22,5 % ИркЕ	0,45	II6	38,6	51,3	65,2	7,2	8,5	9,9	8,5	9,9
ШК+Г+30 % ИркЕ	0,46	II8	34,2	48,6	61,2	6,9	8,0	9,7	8,0	9,7
ШК+гипс+15 % ЛадЕ	0,44	I20	41,7	54,0	69,5	7,4	8,8	10,0	8,8	10,0
ШК+Г+22,5 % ЛадЕ	0,43	II9	39,9	53,2	67,6	7,3	8,7	9,9	8,7	9,9
ШК+Г+30 % ЛадЕ	0,42	II9	37,2	50,2	64,1	7,0	8,3	9,7	8,3	9,7
ШК+Г+15 % НазЕ	0,42	II6	43,4	54,4	73,8	7,5	9,0	10,2	9,0	10,2
ШК+Г+22,5% НазЕ	0,41	II6	42,0	54,2	76,4	7,4	8,9	10,4	8,9	10,4
ШК+Г+30 % НазЕ	0,40	II5	38,3	52,1	75,0	7,0	8,5	10,1	8,5	10,1
ШК+Г+15 % ПрибЕ	0,41	II8	45,7	56,2	73,0	7,8	9,2	10,9	9,2	10,9
ШК+Г+22,5 % ПрибЕ	0,40	I20	47,0	59,1	75,7	8,2	9,6	11,3	9,6	11,3
ШК+Г+30 % ПрибЕ	0,39	I21	47,5	59,9	76,6	8,3	9,8	11,4	9,8	11,4
РК+Г	0,44	I20	45,2	57,2	70,1	7,6	9,1	10,2	9,1	10,2

I	2	3	4	5	6	7	8	9
РК+Г+15 % ИркЕ	0,45	119	36,0	52,3	79,1	6,1	8,2	10,1
РК+Г+22,5 % ИркЕ	0,46	120	32,0	50,0	70,0	5,8	7,9	10,0
РК+Г+30 % ИркЕ	0,47	117	25,8	44,2	67,0	4,9	6,8	9,8
РК+Г+15 % ЛадЕ	0,44	118	42,5	56,8	77,1	7,1	8,9	10,2
РК+Г+22,5 % ЛадЕ	0,43	119	39,0	54,2	76,8	6,7	8,6	10,1
РК+Г+30 % ЛадЕ	0,42	119	33,0	48,6	71,8	5,9	7,8	9,9
РК+Г+15 % НазЕ	0,43	116	43,8	60,2	77,6	7,6	9,3	10,8
РК+Г+22,5 % НазЕ	0,42	118	41,3	58,4	78,8	7,0	9,1	10,8
РК+Г+30 % НазЕ	0,42	119	36,7	54,4	75,0	6,5	8,8	10,7
РК+Г+15 % ПрибЕ	0,43	116	44,0	62,2	77,0	7,3	9,0	10,9
РК+Г+22,5 % ПрибЕ	0,42	116	45,4	65,5	79,3	7,7	9,4	11,5
РК+Г+30 % ПрибЕ	0,41	120	46,0	66,9	80,4	7,8	9,5	11,6

Т а б л и ц а 4

Относительная прочность мелкозернистых золопортланд-
цементных бетонов равной подвижности П18 ± 3 мм

Состав цемента	Прирост годич- ной прочности, %, по отношению к прочности в возрасте		Относительная прочность, %, в сравнении с проч- ностью портланд- цемента без до- бавки, в возраст- те		
	7 су- ток	28 су- ток	7	28	360
			су- ток	суток	су- ток
I	2	3	4	5	6
ПК+гипс(г)	42	17	100	100	100
ПК+г+15 % ИркЕ	60	26	95	99	106
ПК+г+22,5 % ИркЕ	70	27	88	96	104
ПК+г+30 % ИркЕ	79	26	78	91	98
ПК+г+15 % ЛадЕ	66	28	95	101	111
ПК+г+22,5 % ЛадЕ	69	41	91	99	108
ПК+г+30 % ЛадЕ	72	41	85	94	102
ПК+г+15 % НазЕ	70	36	99	102	118
ПК+г+22,5 % НазЕ	82	41	95	101	122
ПК+г+30 % НазЕ	97	44	87	98	120
ПК+г+15 % ПрибЕ	60	30	104	105	117
ПК+г+22,5 % ПрибЕ	61	28	107	110	121
ПК+г+30 % ПрибЕ	61	28	108	112	122
РК+г	62	20	100	100	100
РК+г+15 % ИркЕ	97	35	80	91	104
РК+г+22,5 % ИркЕ	115	38	71	87	100
РК+г+30 % ИркЕ	150	47	57	77	96
РК+г+15 % ЛадЕ	81	36	94	99	109
РК+г+22,5 % ЛадЕ	97	42	86	95	109
РК+г+30 % ЛадЕ	117	48	73	85	102
РК+г+15 % НазЕ	77	29	99	105	111
РК+г+22,5 % НазЕ	91	35	94	102	112
РК+г+30 % НазЕ	104	38	83	95	107
РК+г+15 % ПрибЕ	76	24	100	109	110
РК+г+22,5 % ПрибЕ	76	21	103	114	113
РК+г+30 % ПрибЕ	75	20	105	117	115

Прирост прочности больше также при введении малоактивных зол, причем, чем меньше активность золы, тем больше прирост прочности.

Прочность зольных цементов в возрасте I года в сравнении с бездобавочным портландцементом больше в среднем на 120 % при добавках сланцевых зол и зол бурых углей и на 108 % при добавках зол каменных углей.

При использовании рижского клинкера превосходство зольных цементов в сравнении с бездобавочным цементом меньше. При добавлении сланцевых зол и зол бурых углей прочность на 112 % больше и при добавках зол каменных углей - на 102 %. Это обусловлено большей прочностью бездобавочного цемента в возрасте I года.

В ы в о д ы

1. Добавки зол твердых топлив с малым содержанием несгоревшего топлива (0,8-1,0 %) снижают В/Ц мелкозернистых бетонов в среднем на 7 %.

Добавки зол некоторых каменных углей с большим содержанием несгоревшего топлива (> 3 %) повышают В/Ц в среднем на 2 %.

2. В ранних возрастах твердения (7 и 28 суток) добавки более малоактивных зол каменных или бурых углей снижают прочность золопортландцементов.

В более поздние сроки твердения прочность зольных цементов превышает прочность бездобавочного цемента. Прочность тем больше, чем активнее добавка золы.

Л и т е р а т у р а

1. У у с т а л у Э.И., К и к а с В.Х. Оценка дисперсности компонентов сланцевольного портландцемента. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, № 335, 1972.

The Influence of Additives of Fly-ashes
of Solid Fuels on the Properties of Fly-ash
Portland Cement

Summary

The paper examines the possibilities of using various additives of fly-ashes in the composition of fly-ash Portland cements.

It is shown that addition of fly-ash, with low ignition loss (below appr. 1 %) to Portland cement lowers its water consumption.

At the same time the strength of concrete decreases at the younger ages of hardening. If the hardening proceeds, the fly-ashes expose their latent pozzolanic properties and the strength will rise over the values of Portland cement with no additives.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
РАСПИРЯЮЩИХСЯ СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Безусадочные, расширяющиеся и напрягающие цементы в настоящее время находят применение в гидротехнических сооружениях, а также при омоноличивании железобетонных конструкций и при строительстве сооружений из монолитного бетона, когда наряду с обеспечением высокой прочности и водонепроницаемости возникает необходимость ускоренного ввода конструкций под расчетную нагрузку. Напрягающие цементы используются для получения самоупроченного железобетона.

Безусадочными считают цементы, дающие расширение 0,2 ... 0,3 %, расширяющиеся цементы — до 0,7 %, а напрягающие цементы дают расширение свыше 0,7 %. По мнению А.В. Волженского, безопасной величиной расширения можно считать расширение в первые 10–20 суток до 15...20 мм/м [1].

Цементы, не дающие усадки, различаются по составу расширяющегося компонента. Анализ известных способов получения расширяющихся цементов свидетельствует о том, что расширение большинства из них основано либо на образовании кристаллов высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция, либо на образовании гидрата окиси кальция или магнезия, которое связано с увеличением объема, обеспечивающим расширение твердеющего цементного камня. Эти цементы изготавливаются либо на основе глиноземистого цемента, либо на основе портландцементного клинкера. В качестве расширяющейся добавки может использоваться специально подготовленный клинкер и гипс. Такой специальный клинкер содержит соединения, приблизительно отвечающие формуле $C_4A_3\bar{S}$, например, в цементах типа "К" в США [2].

В данной статье рассматриваются вопросы получения напрягающих цементов на основе фракции летучей золы сланца-кукерсита, которая в качестве расширяющего компонента добавляется к портландцементному клинкеру. Ввиду того, что фракция золы сланца-кукерсита содержит 8...12 % SO_3 и 8...20 % $CaO_{св}$, имеется возможность создания расширяющихся и напрягающих цементов на основе портландцементного клинкера и летучей золы сланца-кукерсита без добавления гипса. Дополнительно исследовано влияние гипсовой добавки на свойства системы клинкер-зола.

В исследовании использовался клинкер завода "Пунане Кунда" с содержанием C_3A - 8,8 %. Добавкой служила мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита с разным содержанием $CaO_{св}$ и SO_3 . Цементы для исследования размалывались в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 300 м²/кг. Характеристика цементов приведена в табл. I.

Расширение составов, содержащих помимо портландцементного клинкера 15...40 % фракции золы, происходит по двум причинам:

- в результате гашения содержащейся в золе дисперсной $CaO_{св}$;
- в результате образования этtringита.

Из ранее проводившихся исследований сланцево-зольного портландцемента известно, что при повышенном содержании мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита расширение цемента возрастает, так как растет содержание в цементе расширяющегося компонента $Ca(OH)_2$ (табл. I и 2). В данном исследовании содержание зольного компонента достигало 40 % и использовались фракции с высоким содержанием $CaO_{св}$. Для сланцево-зольного портландцемента пределом содержания $CaO_{св}$ считается 4 %. При содержании же $CaO_{св}$ в золе 20,1 % и добавке фракции золы 30 % содержание $CaO_{св}$ в цементе достигает 6,6 %. Следует отметить, что такое высокое содержание $CaO_{св}$, хотя оно и вызывает требуемое расширение (табл. 2), отрицательно сказывается на равномерности изменения объема цемента.

Т а б л и ц а I

Характеристика исследованных цементов

Цемент	Обозначение	Фракция золы				Содержание SO_3 в цементе, %
		номер	Содержание, %			
			в цементе	$CaO_{св}$	SO_3	
Портландцемент	ШЦ-I	-	-	-	-	3
Сланцезольный ШЦ	СзШЦ-I	I	15	8,1	9,8	2,3
	СзШЦ-2	I	20	8,1	9,8	2,8
	СзШЦ-3	I	25	8,1	9,8	3,3
	СзШЦ-4	I	30	8,1	9,8	3,6
	СзШЦ-5	I	35	8,1	9,8	4,1
	СзШЦ-6	I	40	8,1	9,8	4,5
Портландцемент	ШЦ-2	-	-	8,1	9,8	5
Сланцезольный ШЦ	СзШЦ-7	I	15	8,1	9,8	5
	СзШЦ-8	I	20	8,1	9,8	5
	СзШЦ-9	I	25	8,1	9,8	5
	СзШЦ-10	I	30	8,1	9,8	5
	СзШЦ-11	I	35	8,1	9,8	5
	СзШЦ-12	I	40	8,1	9,8	5
Сланцезольный ШЦ	СзШЦ-25	2	15	15,5	6,7	1,8
	СзШЦ-26	2	20	15,5	6,7	2,1
	СзШЦ-27	2	25	15,5	6,7	2,4
	СзШЦ-28	2	30	15,5	6,7	2,7
	СзШЦ-29	2	35	15,5	6,7	3,0
Сланцезольный ШЦ	СзШЦ-30	3	15	20,1	8,1	2,1
	СзШЦ-31	3	20	20,1	8,1	2,4
	СзШЦ-32	3	25	20,1	8,1	2,8
	СзШЦ-33	3	30	20,1	8,1	3,1

Из результатов испытания цементов, проведенного по ГОСТу 310.3-76, следует, что из сланцезольных портландцементов без добавки гипса требованиям стандарта по равномерности изменения объема не соответствует лишь цемент СзШЦ-33, содержащий 30 % фракции золы с содержанием $CaO_{св}$ 20,1 % (общее содержание $CaO_{св}$ в цементе 6,6 %). При добавке природного гипса к портландцементу и сланцезольным портландцементам (ШЦ-2 и СзШЦ-7 - СзШЦ-12), обеспечивающей общее содер-

Т а б л и ц а 2

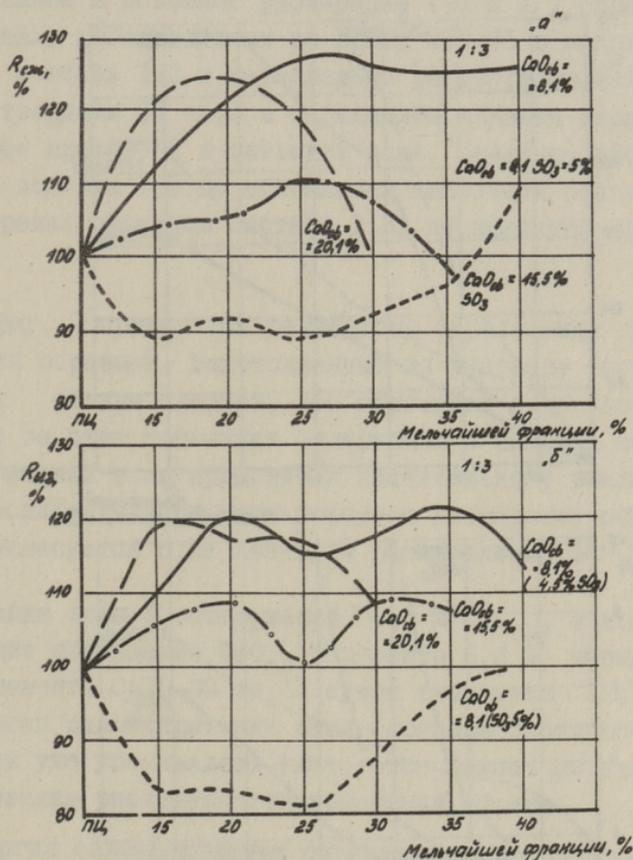
Линейное и объемное расширение цементных образцов
после 14 суток твердения в воде

Наименование цемента	Содержание золы, %	Содержание в цементе, %		Раствор 1:1		Раствор 1:3
		SO ₃	CaO _{св}	λ ₁₄ , %	Δl ₁₄ , %	Δl ₁₄ , %
Щ-1	-	3	0,8	0,00	0,02	0,02
СзЩ-1	15	2,3	1,9	0,07	0,03	0,03
СзЩ-2	20	2,8	2,3	0,13	0,06	0,04
СзЩ-3	25	3,2	2,6	0,17	0,11	0,06
СзЩ-4	30	3,6	3,0	0,29	0,25	0,11
СзЩ-5	35	4,1	3,4	0,51	0,55	0,17
СзЩ-6	40	4,5	3,7	0,51	0,60	0,27
СзЩ-25	15	1,9	3,0	0,18	0,04	0,03
СзЩ-26	20	2,1	3,8	0,24	0,11	0,06
СзЩ-27	25	2,4	4,5	0,77	0,26	0,15
СзЩ-28	30	2,7	5,2	0,90	0,94	0,26
СзЩ-29	35	3,0	6,0	1,28	1,22	0,45
СзЩ-30	15	2,1	3,7	0,19	0,08	0,02
СзЩ-31	20	2,4	4,7	0,47	0,27	0,12
СзЩ-32	25	2,8	5,6	1,02	1,04	0,33
СзЩ-33	30	3,1	6,6	0,00	2,26	0,78
Щ-2	-	5	0,8	0,20	0,15	0,07
СзЩ-7	15	5	1,9	0,20	0,30	0,18
СзЩ-8	20	5	2,3	0,30	0,36	0,24
СзЩ-9	25	5	2,6	0,47	0,43	0,31
СзЩ-10	30	5	3,0	0,45	0,50	0,34
СзЩ-11	35	5	3,4	0,61	0,60	0,36
СзЩ-12	40	5	3,7	0,75	0,76	0,43

жание SO₃ в цементе 5 %, равномерность изменения объема цемента зависит от количества SO₃, вводимого в цемент в виде природного гипса. Цементы, содержащие SO₃ в виде гипсового ангидрита, вносимого в цемент зольным компонентом, удовлетворяют требованию равномерности изменения объема. Таким образом, добавление природного гипса к сланцезольному портландцементу с целью обеспечения расширения за счет образования добавочных количеств этtringита нецелесообраз-

но. Об этом свидетельствуют также прочностные показатели цементов (фиг. 1) – добавление природного гипса снижает прочность при сжатии этих цементов в среднем на 3 МПа.

Из фиг. 1 видна также зависимость между содержанием мельчайшей фракции золы сланца-кукерсита в цементе и прочностными показателями образцов. Кривая, соответствующая содержанию в золе 8,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ (5% SO_3), хорошо иллюстрирует влияние добавки природного гипса – все сланцезольные цементы в растворе состава 1:1 имеют пониженные прочностные

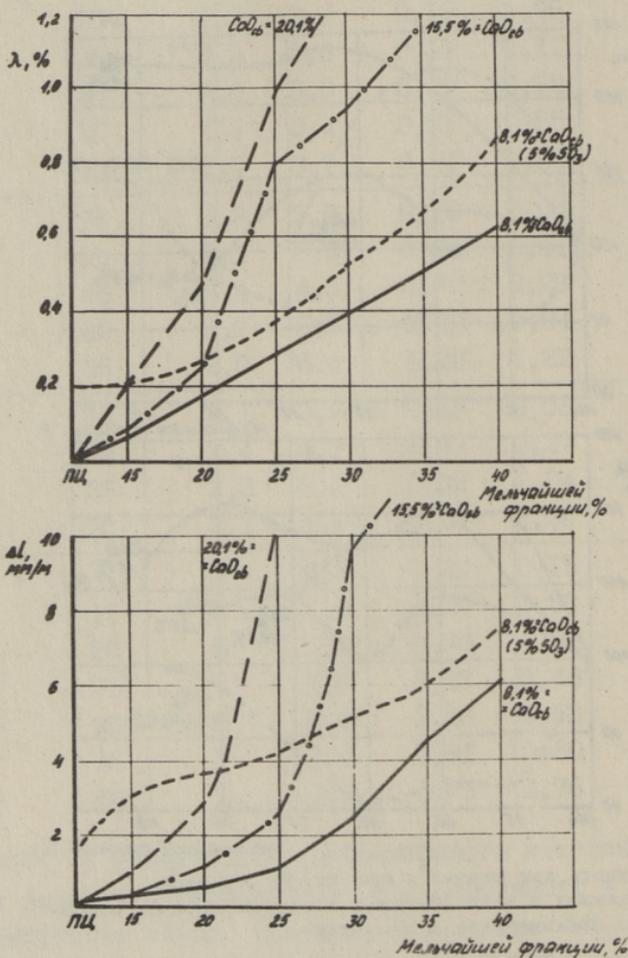


Фиг. 1. Прочность при сжатии и при изгибе образцов, твердевших в воде 28 суток, в зависимости от содержания фракции золы в цементе:

- Линия: 8,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ – зольный компонент содержит 8,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$
- 15,5 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ – зольный компонент содержит 15,5 % $\text{CaO}_{\text{св}}$
- 20,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ – зольный компонент содержит 20,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$
- 8,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ (5% SO_3) – зольный компонент содержит 8,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ и общее содержание SO_3 в цементе составляет 5% SO_3 .

показатели в сравнении с портландцементом ПЦ-2, хотя абсолютные величины прочности при сжатии находятся в пределах 69...75 МПа.

При содержании в золе 15,5 и 20,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ (золы 2 и 3), абсолютная величина прочности при сжатии (раствор состава 1:1) находится в пределах 57...80 МПа, в случае раствора 1:3 - 42...54 МПа.



Фиг. 2. Линейное и объемное расширение образцов, изготовленных из раствора состава 1:1, в зависимости от содержания фракции золы в цементе. Обозначения см. на фиг. 1.

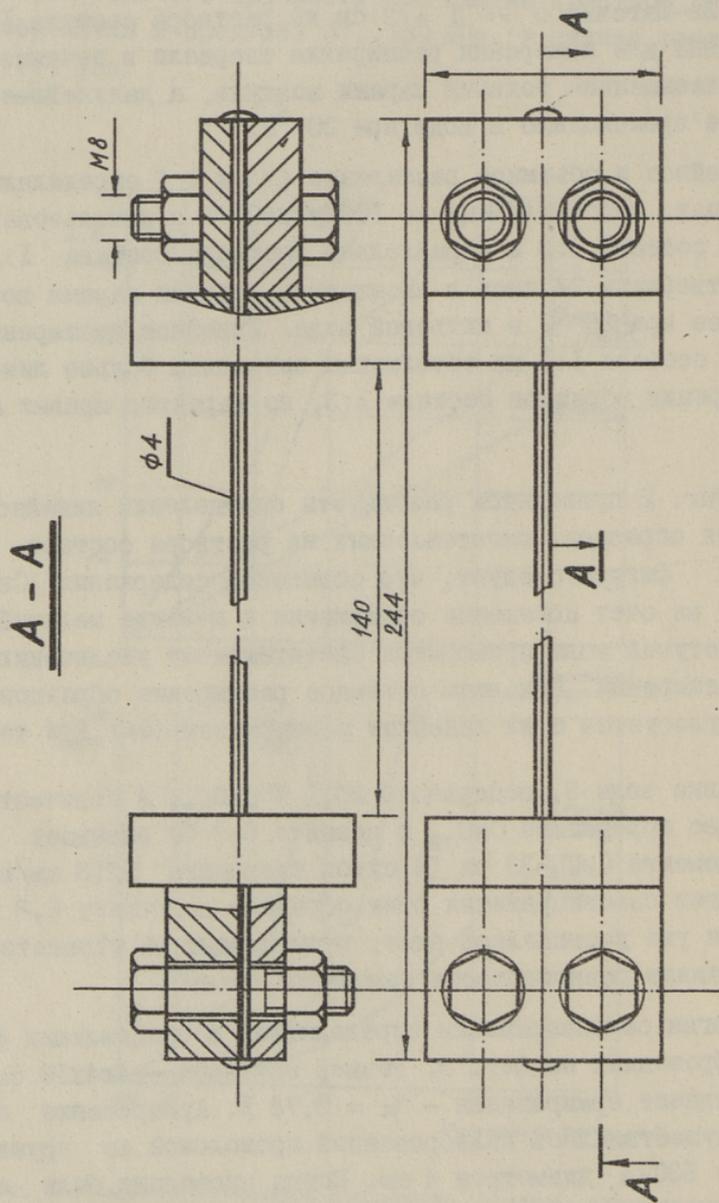
Линейное расширение определялось на образцах-призмах размерами 4x4x16 см, снабженных реперами. Образцы изготавливались из растворов состава 1:1 и 1:3 по ГОСТу 310-76. Для измерения объемного расширения изготавливались также образцы в кольцах Ле-Шателье с $l = d = 3$ см из раствора состава 1:1. Все образцы для измерения расширения твердели в течение 24 часов в насыщенном водными парами воздухе, а дальнейшее их твердение происходило в воде при 20 °С.

Линейное и объемное расширение (Δl и λ) определялись на образцах, изготовленных по ГОСТу 310-76 с использованием раствора состава 1:3 и параллельно раствора состава 1:1. Образцы твердели 24 часа в насыщенном водными парами воздухе и далее при 20 °С в питьевой воде. Линейное расширение образцов состава 1:1 по абсолютным значениям больше линейного расширения образцов состава 1:3, но характер кривых аналогичен.

На фиг. 2 приводятся результаты определения линейного расширения образцов, изготовленных из раствора состава 1:1. Из данных фигуры следует, что повышение содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в цементе за счет повышения содержания в цементе мельчайшей фракции летучей золы приводит к значительному увеличению величины расширения. При этом объемное расширение образцов (λ) хорошо согласуется с их линейным расширением (фиг.2 и табл.3)

Добавка золы 3, содержащей 20,1 % $\text{CaO}_{\text{св}}$, в количестве 30 % (общее содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в цементе 6,6 %) вызывает расширение цемента СзЩ-33 за 14 суток твердения 22,3 мм/м; при этом энергия самонапряжения этих образцов достигает 6,8 МПа. Однако, как уже упоминалось выше, этот цемент не удовлетворяет требованиям равномерности изменения объема.

Энергия самонапряжения определялась в специальных формах, изображенных на фиг. 3. Размер образцов - 4x4x16 см, их коэффициент армирования - $\mu = 0,78$ %. Армирование образцов осуществлялось калиброванной проволокой из пружинной стали 63С2А диаметром 4 мм. Концы проволоки были закреплены в торцах формы и снабжены углублениями для измерений деформаций. Измерение образцов проводилось при помощи индикаторных часов с точностью 0,001 мм. Для контроля надежности конструкции формы и точности измерений торцы



Фиг. 3. Форма для определения энергии самонапряжения цементов.

Т а б л и ц а 3

Сила самонапряжения образцов после 7- и 14-суточного твердения в воде в зависимости от состава цемента и свойств фракции золы

Наименование цемента	Содержание золы, %	Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в золе, %	Содержание в цементе, %		Энергия самонапряжения МПа	
			SO_3	$\text{CaO}_{\text{св}}$	7 суток	14 суток
ПЦ-I	-	-	3	0,8	0,2	0,25
СзПЦ-I	15	8,1	2,3	1,9	0,5	0,6
СзПЦ-2	20	8,1	2,8	2,3	0,4	0,8
СзПЦ-3	25	8,1	3,2	2,6	0,8	1,0
СзПЦ-4	30	8,1	3,6	3,0	1,4	1,8
СзПЦ-5	35	8,1	4,1	3,4	2,5	3,1
СзПЦ-6	40	8,1	4,5	3,7	2,9	3,4
СзПЦ-25	15	15,5	1,9	3,0	0,5	0,5
СзПЦ-26	20	15,5	2,1	3,8	0,7	0,9
СзПЦ-27	25	15,5	2,4	4,5	1,4	1,8
СзПЦ-28	30	15,5	2,7	5,2	3,2	3,4
СзПЦ-29	35	15,5	3,0	6,0	5,4	5,4
СзПЦ-30	15	20,1	2,1	3,7	0,9	1,1
СзПЦ-31	20	20,1	2,4	4,7	3,7	2,9
СзПЦ-32	25	20,1	2,8	5,6	5,2	5,3
СзПЦ-33	30	20,1	3,1	6,6	6,8	7,0
СзПЦ-2	-	-	5	0,8	1,2	1,4
СзПЦ-7	15	8,1	5	1,9	0,47	0,5
СзПЦ-8	20	8,1	5	2,3	1,2	1,3
СзПЦ-9	25	8,1	5	2,6	1,7	2,2
СзПЦ-10	30	8,1	5	3,0	2,3	3,6
СзПЦ-11	35	8,1	5	3,4	2,8	3,6
СзПЦ-12	40	8,1	5	3,7	3,3	3,8

формы также были снабжены углублениями для измерения деформаций. В случае искривления формы параллельные измерения укажут на разность деформаций.

Образцы для оценки энергии самоупругения изготавливались из раствора состава 1:1 (цемент:нормальный песок) при равном расплыве конуса на встряхивающем столике. Изготовление образцов проводилось по ГОСТу 310.4-76. Твердение образцов в первые 24 часа протекало в насыщенном водными парами воздухе при 20 °С. После распалубки форм производился замер образцов по описанной выше методике и затем образцы помещались в воду, где они хранились при 20 °С. В первые 14 суток твердения осуществлялось ежедневное измерение деформаций. Учитывая, что расширение образцов, определенное по обычной методике, в возрасте 14 суток составляет, по нашим данным, 90 % расширения образцов за 28 суток твердения, дальнейшие деформации этих призм не определялись. В контрольных опытах образцы на сланцево-зольном портландцементе с 20 %-ным содержанием золы I после 4 месяцев твердения в таких формах дали прибавочное расширение в сравнении с Δl_{14} всего 0,05 мм/м.

Линейное расширение образцов из раствора состава 1:1 в формах для измерения энергии самоупругения пересчитывалось на силу самоупругения образцов с помощью калибровочной кривой зависимости деформации Δl стержня из стали 63С2А от силы растяжения P . Полученную силу самоупругения пересчитывали на единицу площади поперечного сечения образца.

В таблице 3 приведены значения энергии самоупругения σ образцов из раствора состава 1:1 в зависимости от содержания SO_3 и CaO_{CB} в цементе. Из данных таблицы 3 видно, что энергия самоупругения образцов достигает значения 2 МПа, соответствующего напрягающим цементам, при содержании CaO_{CB} в цементе 2,6...4,5 % и соответствующем содержании SO_3 в цементе, которое меняется в пределах 2,1...5 %.

Из результатов исследования следует, что добавка фракции золы к портландцементному клинкеру обеспечивает расширение цемента. Если содержание CaO_{CB} в золе составляет около 8 %, напрягающие цементы можно получить лишь при

добавке фракции золы в количестве 35...40 %. При содержании в золе $\text{CaO}_{\text{св}}$ 20,1 %, напрягающие цементы получаются при 20 %-ной добавке золы к цементу. Напрягающие цементы имеют марку в оценке по ГОСТу З10-76 в растворе состава 1:3 - 400-550 и энергию самонапряжения от 2 до 5 МПа.

Л и т е р а т у р а

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества, М., Стройиздат, 1979.

2. Мехта П.К., Поливка М. Расширяющиеся цементы. VI Международный конгресс по химии цемента, Москва, 1974. М., Стройиздат, 1976.

L. Raado, R. Lehiste

An Investigation upon Expansive Oil-Shale Fly-Ash Portland Cements

Summary

The article deals with the results of studies about compositions of expansive cements based on the Portland cement clinker and various fractions of the shale ash.

Three different fractions of oil-shale ash are studied. The content of free lime CaO_f in these ashes is from 8 to 20 per cent. The cements contain fractions of oil-shale ash of 15, 20, 25, 30, 35 and 40 per cent.

The results show that on the basis of clinker of Portland cement and various fractions of oil-shale ash it is possible to get shrinkage-compensating, expansive and self-stressing cements.

О СВОЙСТВАХ ПРОПАРЕННЫХ РАСТВОРОВ НА ЗОЛЬНЫХ
ЦЕМЕНТАХ

В настоящее время перед промышленностью строительных материалов поставлена задача повышения экономической эффективности за счет снижения себестоимости строительных материалов. Решение этой проблемы возможно только при использовании в качестве сырья промышленных отходов — золы, образующейся при пылевидном сжигании твердых топлив на тепловых электростанциях. Утилизация золы является не только экономической проблемой, но и заслуживает внимания с точки зрения защиты природы от загрязнения. Одной из наиболее эффективных возможностей использования зол твердых топлив является их введение в качестве добавки к порландцементу. Большое значение при решении этих вопросов приобретает выбор оптимальных составов зольных вяжущих и оптимальной технологии получения эффективных строительных материалов на их основе.

В данной статье приводятся результаты изучения влияния вида и количества золы, а также температур тепловлажной обработки, наиболее распространенных в нашей промышленности строительных материалов, на прочностные и влажностно-деформативные свойства растворов.

Для изготовления рассматриваемых цементов использовался клинкер завода "Пунане Кунда" отобранный 6.04.78 г. В качестве добавок к цементу использовались мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита (далее Слз) с Прибалтийской ГРЭС, имевшая удельную поверхность $S=385 \text{ м}^2/\text{кг}$, а также буроугольная летучая зола (далее Бз) с Назаровской ГРЭС и каменноугольная летучая зола (далее Кз) с Ладжинской ГРЭС, имеющие удельные поверхности соответственно 300 и $231 \text{ м}^2/\text{кг}$. Золы добавлялись к цементам в количествах 10,

20 и 30 %. Химические составы клинкера и добавок приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА И ДОБАВОК К ЦЕМЕНТАМ, %

Составляющие	Клинкер завода "Пунане Кунда"	С/з Прибалтийской ГРЭС	Бз Назаровской ГРЭС	Кз Ладжинской ГРЭС
SiO ₂	21,49	30,6	35,41	51,70
Al ₂ O ₃	5,47	7,3	10,68	23,72
Fe ₂ O ₃	3,26	4,6	12,02	12,12
CaO	62,57	42,8	33,41	3,89
MgO	4,55	3,6	3,58	1,18
SO ₃	0,79	9,84	5,20	0,49
K ₂ O	0,80	2,8	0,08	2,33
Na ₂ O	0,21		0,14	0,50
CaO _{сб}		8,13	5,43	

Для сравнения изготовлялся также портландцемент с добавкой природного гипса. Гипс добавлялся ко всем цементам с таким расчетом, чтобы содержание SO₃ в цементе составляло 3,5 %. Продолжительность последующего совместного помола компонентов была одинаковой для всех цементов и выбиралась с таким расчетом, чтобы цемент, содержащий только добавку гипса, достигал удельной поверхности 320 м²/кг. В зависимости от вида минеральной добавки и ее количества удельная поверхность цементов составляла 300-340 м²/кг.

Цементы испытывались в мелкозернистых бетонах, которые изготовлялись в соответствии с требованиями ГОСТа 310-76. подвижность мелкозернистых бетонов, определяемая по расплыву конуса на встряхивающем столике, принималась при использовании всех цементов в пределах II2-II5 мм. Бетоны твердели в нормальных условиях или пропаривались при температуре 60, 80 и 95 °C по режиму 2+3+6+2 часа. Образцы нормального твердения испытывались на сжатие и изгиб в возрасте 3, 7 и 28 суток после твердения в воде, а пропаренные образцы - в возрасте I и 28 суток (последующее твердение во влажной среде).

Для обнаружения происходящих при расширении нарушений структуры — микротрещин изготавливались образцы со специальными реперами на торцах, установленными таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 0,14 м. Линейные деформации определялись при последующем твердении в воде и во влажной среде у пропаренных образцов и образцов нормально-го твердения.

Активности цементов при разных температурах твердения приведены в таблице 2.

Из приведенного следует, что с увеличением содержания исследуемых зол в цементе для обеспечения одинаковой удобоукладываемости растворов необходимо уменьшить водоцементное отношение.

Добавление мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита увеличивает прочность на сжатие раствора при нормальном твердении и при пропаривании в условиях рассматриваемых температур. В случае пропаривания наилучшие результаты были получены при 80 °С. В этом случае прочность на сжатие в основном была на уровне показателей, полученных при нормальном твердении.

Добавление к цементу 10–30 % бурогоугольной золы сопровождается снижением прочности в сравнении с бездобавочным портландцементом при всех исследуемых температурах твердения, исключая 60 °С. В случае пропаривания при 60 °С активность цементов с добавкой 10–30 % Бз превышает активность бездобавочного портландцемента. При всех температурах твердения цемент с добавкой Бз в возрасте 28 суток отстает по прочностным показателям от цемента с добавкой мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита. Более высокие последпропарочные прочности при использовании добавки Бз получают при пропаривании при 60 °С; в возрасте 28 суток наилучшие результаты получены при 80 °С.

Увеличение содержания Кз в цементе приводит при всех рассматриваемых температурах твердения к снижению прочности раствора, тем большему, чем больше в цементе добавка золы. По абсолютной величине прочность растворов на основе цемента с добавкой Кз остается ниже в сравнении с цементами с добавками Слз и Бз при всех температурах твердения

Т а б л и ц а 2

Активность цементов с разными добавками зол твердых топлив при разных температурах твердения

Наименование компонента и количество, %	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа при температурах твердения, в возрасте											
		-20 °C		-60 °C		-80 °C		-95 °C		-80 °C		-95 °C	
		3 су-ток	7 су-ток	1 су-ток	28 су-ток								
94	6	0,38	41,2	47,2	56,8	35,6	47,9	43,1	56,7	41,2	54,2	41,2	54,2
86	10	0,37	39,4	44,3	58,3	33,4	54,5	41,3	58,2	44,3	53,4	44,3	53,4
78	20	0,36	40,0	47,6	60,3	35,2	56,2	42,8	59,0	44,8	55,4	44,8	55,4
70	30	0,34	40,7	51,2	63,0	38,0	58,8	46,3	60,3	41,7	50,8	41,7	50,8
85	10	0,38	35,1	42,6	54,0	39,5	53,2	34,7	55,1	37,7	47,4	37,7	47,4
76	20	0,36	35,8	43,6	55,8	39,9	53,6	35,0	57,2	38,8	48,0	38,8	48,0
67	30	0,35	36,4	44,0	55,8	40,0	55,7	35,5	57,6	39,5	50,2	39,5	50,2
84	10	0,38	34,6	44,4	54,6	32,2	45,8	36,9	48,9	43,2	51,4	43,2	51,4
74	20	0,36	33,7	41,4	52,0	30,4	44,9	36,7	48,4	41,1	49,9	41,1	49,9
64	30	0,35	26,8	36,0	50,8	27,9	44,8	36,0	44,9	38,4	49,4	38,4	49,4

Влажностные деформации цементов с разными добавками зол твердых топлив при разных температурах твердения

Состав цемента	Средняя твердость	Расширение, мм/м, при температурах твердения, в возрасте											
		20 °C			60 °C			80 °C			95 °C		
		28 суток	3 месяцев	6 месяцев	28 суток	3 месяцев	6 месяцев	28 суток	3 месяцев	6 месяцев	28 суток	3 месяцев	6 месяцев
КЛ+ГПС (г)		0,14	0,25	0,25	0,14	0,21	0,18	0,29	0,32	0,21	0,29	0,43	0,71
	Влажность	0,04	0,07	0,10	0,07	0,10	0,10	0,10	0,14	0,18	0,25	0,21	0,21
10 % СЛз+КЛ+Г	Влажность	0,50	0,57	0,57	0,32	0,36	0,29	0,32	0,40	0,32	0,32	4,46	14,28
	Влажность	0,14	0,18	0,21	0,14	0,21	0,14	0,25	0,14	0,25	0,25	0,18	0,21
20 % СЛз+КЛ+Г	Влажность	0,64	0,68	0,68	0,36	0,40	0,36	0,36	0,40	0,36	0,36	2,46	10,50
	Влажность	0,14	0,29	0,29	0,18	0,21	0,14	0,25	0,29	0,25	0,29	0,18	0,21
30 % СЛз+КЛ+Г	Влажность	1,00	1,14	1,18	0,40	0,46	0,50	0,46	0,50	0,54	0,60	0,18	0,21
	Влажность	0,29	0,32	0,40	0,18	0,21	0,25	0,25	0,29	0,29	0,32	0,18	0,21
10 % Бз+КЛ+Г	Влажность	0,14	0,14	0,21	0,14	0,21	0,14	0,14	0,21	0,21	0,25	0,18	0,21
	Влажность	-	-	-	0,10	0,10	0,14	0,14	0,32	0,32	0,32	0,10	0,10
20 % Бз+КЛ+Г	Влажность	0,14	0,21	0,21	0,14	0,21	0,21	0,21	0,21	0,25	0,29	0,18	0,25
	Влажность	0,04	0,04	0,04	0,10	0,10	0,14	0,14	0,29	0,29	0,29	0,10	0,10
30 % Бз+КЛ+Г	Влажность	0,21	0,21	0,29	0,14	0,21	0,25	0,21	0,29	0,29	0,29	0,25	0,25
	Влажность	0,04	0,07	0,14	0,14	0,18	0,10	0,10	0,25	0,25	0,25	0,10	0,14
10 % Кз+КЛ+Г	Влажность	0,18	0,25	0,29	0,14	0,18	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,25	0,25
	Влажность	0,07	0,07	0,07	0,07	0,10	0,10	0,10	0,14	0,14	0,14	0,18	0,18
20 % Кз+КЛ+Г	Влажность	0,25	0,25	0,29	0,18	0,21	0,18	0,21	0,25	0,29	0,29	0,29	0,29
	Влажность	0,10	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,25	0,29
30 % Кз+КЛ+Г	Влажность	0,25	0,25	0,32	0,18	0,21	0,14	0,14	0,21	0,21	0,29	0,25	0,29
	Влажность	0,04	0,18	0,21	0,14	0,18	0,14	0,14	0,14	0,18	0,18	0,25	0,29

за исключением цемента с добавкой Бз, пропаренного при температуре 95 °С. Указанная температура является более благоприятной с точки зрения активности цемента с добавкой Кз.

Влажностные деформации исследуемых растворов приведены в таблице 3.

Наибольшие расширения, превышающие при всех рассматриваемых температурах твердения расширение бездобавочного портландцемента, дает добавка Слз. При температурах твердения 20, 60 и 80 °С цементы с добавкой Кз и Бз имеют расширение, практически равное расширению бездобавочного портландцемента. При температуре же пропаривания 95 °С соответствующие расширения меньше расширения бездобавочного портландцемента, причем отмечается большее расширение цемента с добавкой Кз в сравнении с цементом с добавкой Бз.

В случае пропаривания (добавка Слз и Кз) с увеличением температуры твердения линейные расширения возрастают; при добавке же Бз наибольшие расширения отмечаются после пропаривания при 80 °С.

По результатам стандартного испытания цементов с различными добавками зол твердых топлив можно сделать следующие выводы:

1. При твердении в нормальных условиях и при пропаривании наибольшую активность показали цементы с добавкой мельчайшей фракции сланцевой золы, а наименьшую, за исключением температуры твердения +95 °С, — цементы с добавкой каменноугольной летучей золы.

2. Наиболее подходящей температурой пропаривания в случае добавки буроугольной золы является температура +60 °С, при использовании мельчайшей фракции сланцевой золы — +80 °С, а при использовании каменноугольной золы — +95 °С.

On the Properties of Steam-cured
Mortars Based on the Fly-ash Cements

Summary

The article examines the influence of different solid fuel fly-ashes on the strength-properties and moisture-deformation of mortars in their hardening both under normal conditions and by steam-curing.

The results of the test showed the efficiency of different fly-ashes as additives in cement and the suitable steam-curing temperature for every fly-ash.

Ю.-А.А. Старкопф

ОБ ОЦЕНКЕ АКТИВНОСТИ СИЛИКАТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

При склеивании минеральных строительных материалов клеями типа ДФК наилучшие результаты были получены при использовании в качестве наполнителя молотого силикальцитного порошка^х. Было выяснено, что этот наполнитель оказывает каталитическое воздействие на отверждение резорциновых клеев, а величина каталитического эффекта зависит от степени измельчения и химического состава наполнителя [1, 2]. Но при этом осталась недостаточно выясненной связь между параметрами порошка и его каталитической активностью.

Экспериментальная часть

Для более подробного изучения влияния активности наполнителя была проведена серия опытов с рядом силикальцитных порошков разного химического состава и степени измельчения. Данные об использованных порошках представлены в таблице I. На фиг. I приведены данные по их удельной поверхности (по ПСХ-2) в зависимости от продолжительности помола в лабораторной вибромельнице. Степень измельчения, определенная по данной методике, у силикальцитных порошков отличается от чистого песка, особенно при тонком измельчении. У силикальцитных порошков удельная поверхность, определяемая по воздухопроницаемости, получается заниженной. Это подтвердилось определениями Δt_{15} (подъем температуры при отверждении алкилрезорциновой смолы ДФК-1А, по методике [3]) и $CaO_{\text{вр}}$ (количество растворимой в воде щелочи, по методике [1]), которые показали возрастание активности

^х силикальцит — это силикатный бетон, смесь для изготовления которого получена в дезинтеграторе.

Удельная поверхность,

$\text{м}^2/\text{кг}$

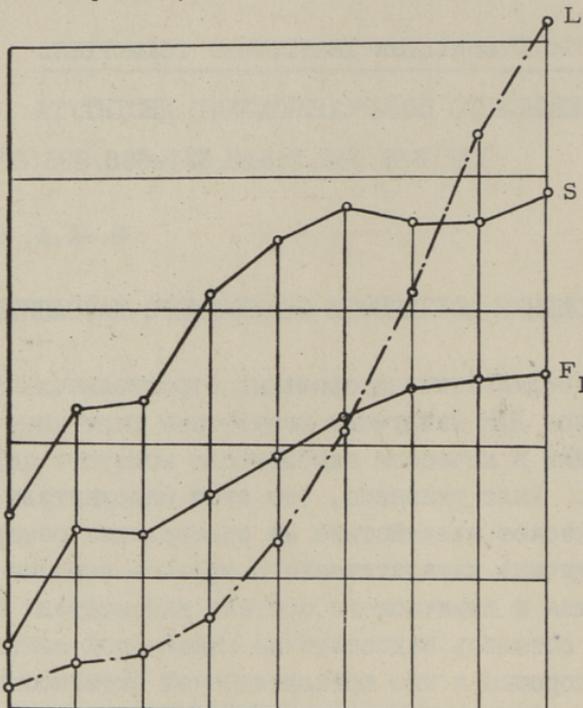
1000

800

600

400

200



Время помола, мин

Фиг. 1. Удельная поверхность порошков в зависимости от времени помола.

и при тонком помоле. Величины Δt_{15} и $\text{CaO}_{\text{бр}}$ хорошо коррелируют между собой, хотя данные для высокоактивных катализаторов (чистый CaO , портландцемент) не согласуются с данными для менее активных катализаторов (силикальцитные порошки) — фиг. 2. В то же время контрольные опыты подтвердили одинаковую сущность каталитического влияния у всех исследованных катализаторов. Измерениями хода температуры во время отверждения клея ДФК-1А установлено, что при разбавлении более активного катализатора инертным наполнителем (молотый песок) каталитический эффект снижается и становится равным каталитическому эффекту менее активного наполнителя.

Чтобы установить причину несоответствия активностей по Δt_{15} и $\text{CaO}_{\text{бр}}$ у различных катализаторов, подробнее изучалась методика определения $\text{CaO}_{\text{бр}}$. Опыты показали, что значение $\text{CaO}_{\text{бр}}$ в большой степени зависит от принятой массы

пробы, - значение $\frac{1}{CaO_{бр.}}$ находится приблизительно в линейной зависимости от массы пробы. При определении $CaO_{бр.}$ по методике, предложенной в [1], концентрация растворенного вещества в воде получается близкой к насыщению. Хотя значение $CaO_{бр.}$ зависит от поверхности растворимой части порошка, оценка активности по этой методике получается искаженной.

Т а б л и ц а I

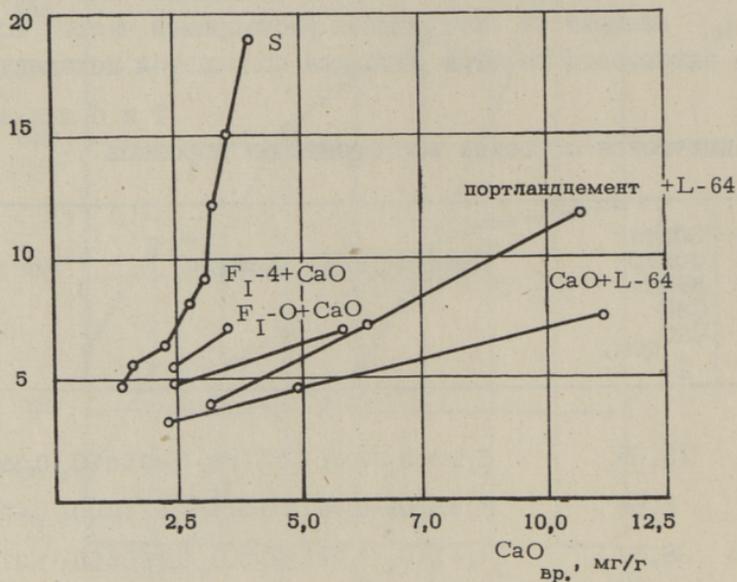
Химическое строение исследованных порошков

Обозначение порошка	Общее содержание CaO CaO _{общ} , %	Эмпирическая формула
S - x	15,35	$5,5 SiO_2 \cdot 0,82 CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,60 CaCO_3 \cdot 0,35 H_2O$
F - x	8,66	$11,5 SiO_2 \cdot 0,70 CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,67 CaCO_3 \cdot 0,42 H_2O$
C ₂ SH(A)	38,57	$1,4 SiO_2 \cdot 1,97 CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,06 CaCO_3 \cdot 1,27 H_2O$
CSH(B)	25,79	$1,4 SiO_2 \cdot 1,01 CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,05 CaCO_3 \cdot 0,82 H_2O$
Портландцемент М 400	48,35	

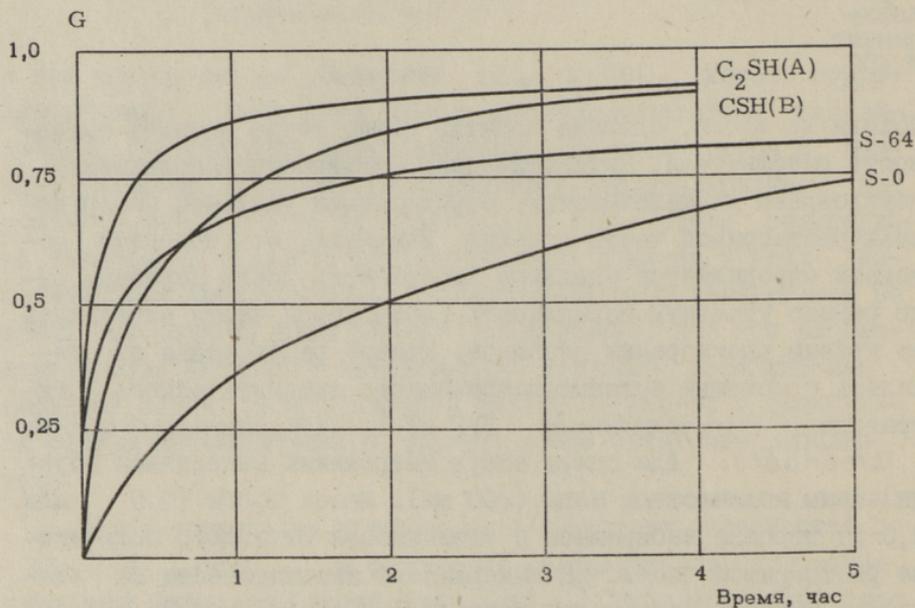
Исходя из этого, сделана попытка более точно оценить активность наполнителя. Каталитическая активность наполнителей обусловлена их щелочностью, определяемой удельной поверхностью растворимой части порошка. Учитывая, что обычными методами определяется удельная поверхность всего порошка, было решено удельную поверхность растворимой части определить по кривым растворения порошков. Кривые растворения определялись с помощью потенциметрического автоматического титратора ("Titrierautomat TYP AT-I, VEB Laboratortechnik Ilmenau"). Для опыта сосуд титрования наполнялся определенным количеством воды (200 мл). Масса пробы (0,5 или 2,0 г) порошка выбиралась в зависимости от общего количества растворимой части. pH выдерживали автоматически на заданном уровне. Количество растворимой части определялось по расходу кислоты. Так как скорость растворения зависит от pH

среды, был получен набор кривых растворения. Для примера на фиг. 3 приведены некоторые кривые растворения, определенные при $pH = 7$.

Δt_{15} , deg



Фиг. 2. Зависимость Δt_{15} от растворимой в воде щелочи $CaO_{вр}$.



Фиг. 3. Изменение степени растворения для силикатных порошков во времени.

Обработка экспериментальных данных
и обсуждение результатов

При постоянном рН среды скорость растворения определяется константой скорости растворения и поверхностью растворяемого вещества

$$\frac{dP}{d\tau} = k_1 S, \quad (I)$$

где P - количество растворяемого вещества;

τ - время;

k_1 - константа скорости растворения;

S - площадь поверхности растворяемого вещества.

Исходя из такого же предположения, В. Рейманом было предложено, опираясь на распределение зернового состава по Розину-Раммлеру, уравнение для описания хода растворения [4]:

$$G = 1 + \frac{n \cdot b}{e^{-b D_{mk2}^n} - e^{-b D_{mk1}^n}} \int_D^{D_{mk2}} (D_{mk} - 2 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{k_1 \tau}{\rho})^3 D_{mk}^{n-4} \cdot e^{-b D_{mk}^n} \cdot dD_{mk} \quad (2)$$

G - степень растворения;

n, b - константы, характеризующие форму кривой распределения зернового состава;

D_{mk1}, D_{mk2} - минимальный и максимальный диаметры зерен;

D - предел интегрирования;

ρ - плотность растворяемого вещества.

Имея экспериментально определенную кривую растворения, можно с помощью нелинейной регрессии найти константы для уравнения (2) и на их основе, используя уравнения, предложенные в [4], вычислить удельную поверхность растворимой части. В данном случае методом регрессии определить лишь одну переменную, задавая величину другой, так как в уравнении (I) константа скорости растворения k_1 и площадь поверхности растворяемого вещества S являются линейно взаимосвязанными величинами. В данной работе значение k_1 выбрано одинаковым для всех порошков. С учетом этого, полученные значения удельной поверхности являются условными и отличаются от истинных значений во столько раз, во сколько значение k_1 отличается от истинной константы скорости растворения. От действительности отличается также расчетная модель (все зерна шарообразные). Определение констант урав-

нения (2) оказалось даже с помощью ЭВМ трудоемким, так как интегрировать уравнение (2) можно только численно, а при нелинейной регрессии это ведет к большой затрате машинного времени. Поэтому, хотя первые результаты хорошо согласовывались с экспериментом, целесообразно использовать следующий, более простой подход. Ход растворения порошка можно описать уравнением:

$$G = 1 - \frac{n_1 \rho \pi}{6} \left(D_{01} - \frac{2k_1 \tau}{\rho} \right)^3 - \frac{n_2 \rho \pi}{6} \left(D_{02} - \frac{2k_1 \tau}{\rho} \right)^3 - \dots - \frac{n_m \rho \pi}{6} \left(D_{0m} - \frac{2k_1 \tau}{\rho} \right)^3 = 1 - \sum_{i=1}^m \frac{n_i \rho \pi}{6} \left(D_{0i} - \frac{2k_1 \tau}{\rho} \right)^3. \quad (4)$$

где n_i - число зерен с начальным диаметром D_{0i} в 1 г растворяемого вещества;

D_{0i} - начальный диаметр зерен фракции i .

Удельная поверхность растворяемого вещества выражается уравнением:

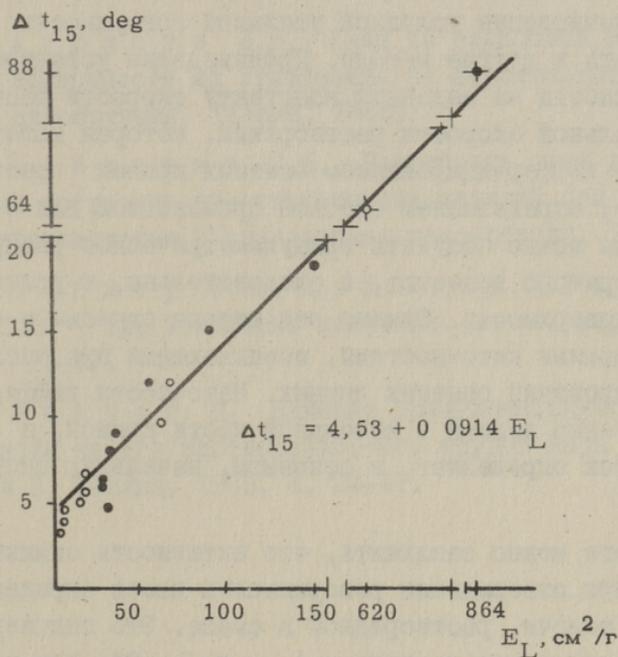
$$E_0 = n_1 \pi D_{01}^2 + n_2 \pi D_{02}^2 + \dots + n_m \pi D_{0m}^2 = \pi \sum_{i=1}^m n_i D_{0i}^2. \quad (5)$$

В данной работе оказалось целесообразным использовать модель порошка, состоящего из трех фракций - крупной, средней и мелкой. Диаметр мелкой и средней фракций выбирали произвольно. Если выписать уравнение (4) для момента времени, когда полностью растворялась средняя фракция ($\tau = \frac{D_{02} \rho}{2k_1}$), а также для конечного момента опыта, то из полученных уравнений можно определить неизвестные - количество n_3 и начальный диаметр D_{03} зерен крупной фракции. В данной работе по этим уравнениям определили только D_{03} . Значение n_3 определили методом наименьших квадратов (используя найденное значение D_{03}) на основе всех экспериментальных точек в интервале времени от момента полного растворения средней фракции до конца опыта. Аналогично вычислили, учитывая влияние уже определенных величин (n и D_0), количество зерен в мелкой и средней фракциях. Результаты расчета хорошо совпали с экспериментом - средний коэффициент корреляции для всех

опытов был 0,97. Учитывая, что полученное расчетом значение E_0 показывает условную удельную поверхность растворимого вещества, условную удельную поверхность растворимой части порошка получаем следующим образом

$$E_L = \frac{E_0 \cdot \text{CaO}_{\text{общее}}}{100}, \quad (6)$$

где $\text{CaO}_{\text{общее}}$ — количество растворимой части, %.



- + $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$
- ◆ портландцемент
- S-x
- $\text{F}_I\text{-x}$

Фиг. 4. Зависимость Δt_{15} от условной удельной поверхности растворимой части порошка E_L .

Как следует из фиг. 4, E_L достаточно хорошо коррелирует с Δt_{15} . Для высокоактивных катализаторов — $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и цемента, использовали интерполированные значения Δt_{15} . Путем определения Δt_{15} для порошков с различной степенью разбавления молотым песком было установлено, что Δt_{15} на-

ходится в линейной зависимости от количества активного наполнителя. Линейность соблюдалась только до $\Delta t_{15} < 20^\circ$, а при более сильном каталитическом влиянии Δt_{15} отставала от количества активного наполнителя. По этой причине на фиг. 4 для высокоактивных катализаторов использованы значения Δt_{15} , полученные экстраполированием данных определения Δt_{15} при большом разбавлении этих порошков молотым песком.

Для вычисления условной удельной поверхности можно использовать и другие методы. Произведение условной удельной поверхности на заданную константу скорости растворения равно начальной скорости растворения, которая может быть определена дифференцированием опытных кривых растворения. Кроме того, определением третьей производной для кривой растворения можно получить гранулометрическое распределение растворимого вещества, а следовательно, и условную удельную поверхность. Однако эти методы связаны с относительно большими неточностями, возникающими при численном дифференцировании опытных данных. Неточности дифференцирования особенно велики в начальной части кривой, а именно, этот участок определяет, в основном, начальную скорость растворения.

В итоге можно заключить, что активность силикальцитных порошков при отверждении резорциновых клеев определяется количеством щелочи, растворенной в смоле. Это подтверждается линейной зависимостью между Δt_{15} и E_L . Обе эти величины можно использовать для характеристики активности наполнителя, но в практических целях следует предпочитать Δt_{15} как менее сложно и более достоверно определяемый показатель.

В ы в о д ы

1. На основе экспериментальных кривых растворения исследована связь между каталитической активностью и физико-химическими показателями различных минеральных наполнителей.
2. Показано, что каталитическая активность, обусловленная щелочностью наполнителя, определяется количеством способной к растворению щелочи, ее удельной поверхностью и константой скорости растворения. Приведена количественная оценка влияния этих показателей на каталитическую активность наполнителя.

3. Показана линейная зависимость между условной удельной поверхностью растворимой части наполнителя и экзотермическим эффектом Δt_{15} при отверждении клея. Эти показатели могут быть применены и в других областях исследования для оценки свойств щелочных минеральных порошкообразных материалов.

Л и т е р а т у р а

1. А у р и с т е И.Н. Клеи из сланцевых алкилрезорцинов и возможности их применения на строительстве. Кандидатская диссертация. Таллин, 1969.

2. В е й д е р м а С.Х. Разработка клея для омоноличивания составных ячеистобетонных изделий при индустриальном производстве. Кандидатская диссертация. Таллин, 1974.

3. С и й м е р Э.Х., К и й с л е р К.Р., С и й м е р К.Ю. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, № 254, 1967, с. 19-27.

4. Р е й м а н В. Влияние гранулометрического состава песка на его растворение.-Сб. трудов НИИ силикатобетон, № 3, Таллин, 1969, с. 24-47.

J.-A. Starkopf

On the Activity of Silicate Filler

Summary

The influence of the catalytic activity of silicate filler on the hardening of resorcinol adhesives has been studied. Problems concerning inadequacy of the existing methods for evaluation of the filler activity are discussed. An improved method for determination of the relative specific surface is proposed. The specific surface of the soluble part of the filler or the temperature rise during the adhesive hardening (Δ_{15}) is suggested to be used in evaluation of the filler activity.

С о д е р ж а н и е

1.	Пиксарв Э.Ю., Нурм В.Э. Влияние содержания щелочных соединений цемента на изменение рН теста и раствора.	3
2.	Лаул И.А., Хайн А.А. Свойства бетонов на сланцезольных цементах с микронаполнителями	13
3.	Кикас В.Х., Йоон Х.Ф. Влияние добавки зол твердых топлив на свойства золопортландцементов.	23
4.	Раадо Л.В., Лехисте Р.Л. Исследование возможности изготовления расширяющихся сланцезольных портландцементов	33
5.	Кикас В.Х., Розенберг М.Г. О свойствах пропаренных растворов на зольных цементах. . .	45
6.	Старкопф Ю.-А.А. Об оценке активности силикатного наполнителя.	53



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 498
ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЗОЛ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ
Изучение золы сланца-кукерсита X
Редактор С. Грабко. Техн. редактор В. Ранник
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 30 мая 1980 г.
Подписано к печати 28 ноября 1980 г.
Бумага 60x90/16. Печ. л. 4,0+0,25 приложение
Уч.-изд. л. 3,0. Тираж 300
МВ-09069
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 630
Цена 45 коп.



Цена 45 коп.