TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272

СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ

# ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

IV

ТАЛЛИН 1968

Ef. 6. 7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666

# СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

IV

ТАЛЛИН 1968

Ep. 8859

Eesti NSV
Teaduste
Akadeemia
Tehnika Akadeemia

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21 : 621.182.94.001.5

*В. Х. Кикас, Э. Э. Когерманн*

# СИСТЕМЫ ЗОЛОУЛАВЛИВАНИЯ ПРИБАЛТИЙСКОЙ ГРЭС И ПОЛУЧАЕМЫЕ НА НЕЙ ВИДЫ ЗОЛЫ

Исследованием летучей золы, образующейся при пылевидном сжигании сланца-кукерсита, в Таллинском политехническом институте занимаются уже более 17-ти лет. Предпосылкой к этому явилось открытие относительно хороших вяжущих свойств у летучей золы, улавливаемой в мультициклонах Кохтла-Ярвеской и Ахтмеской теплоэлектростанций. В ходе исследования выяснилось, что летучая зола состоит из очень различных по составу и свойствам частиц и что эти частицы возможно группировать путем воздушной сепарации на различные фракции, из которых получаются современные эффективные строительные материалы. Это обстоятельство потребовало расширенных исследований по сланцезольным строительным материалам с целью их широкого внедрения в производство. Последнему способствует прогрессирующий рост энергетических мощностей, базирующихся на сланцевом топливе.

В настоящее время расположенные на территории Эстонской ССР теплоэлектростанции дают примерно 2,5...3 миллиона тонн сланцевой летучей золы в год. Из этого свыше 92% составляет летучая зола Прибалтийской ГРЭС. Поэтому в последнее время основное внимание исследователей обращено на различные виды золы Прибалтийской ГРЭС.

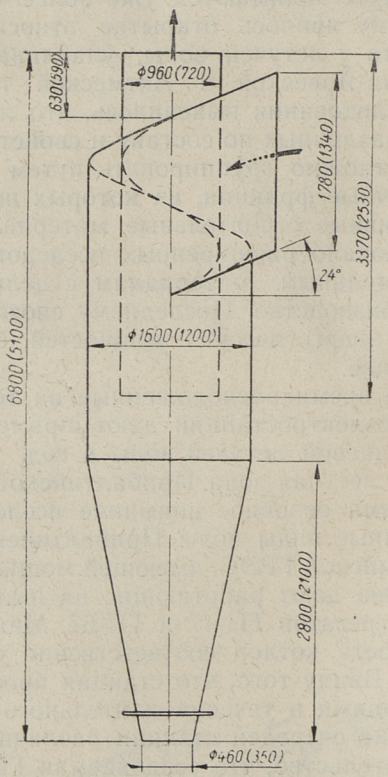
На Прибалтийской ГРЭС, имеющей мощность 1 600 000 *квт*, тепловую энергию дают работающие на пылевидном топливе 26 котельных агрегатов ТП-17 и ТП-67. Максимальная паропроизводительность котлов соответственно составляет 220 и 320 тонн в час. Ввиду того, что станция проектировалась отдельными очередями в течение длительного времени, то техническое решение очередей станции различно. Этому способствовало обстоятельство, что создаваемая ГРЭС была первой подобной теплоэлектростанцией в мире и недоставало опыта

массового использования сланца в качестве энергетического топлива. Все это оказало влияние и на золоулавливающие установки котельных агрегатов, которые на каждом этапе получали различные решения и ознакомление с ними целесообразно проводить в порядке очередности застройки.

Цель настоящей статьи — дать обзор разных видов летучей золы, получаемых из систем золоулавливания Прибалтийской ГРЭС и показать возможности образования фракций золы, необходимых для промышленности строительных материалов.

## 1. Установки и системы улавливания летучей золы

Система улавливания летучей золы в Прибалтийской ГРЭС является двухступенчатой, в которой первую ступень составляют механические и вторую — электрические золоуловители. В качестве механических золоуловителей используются циклоны НИИОГАЗ ЦН-24, прямоточные циклоны



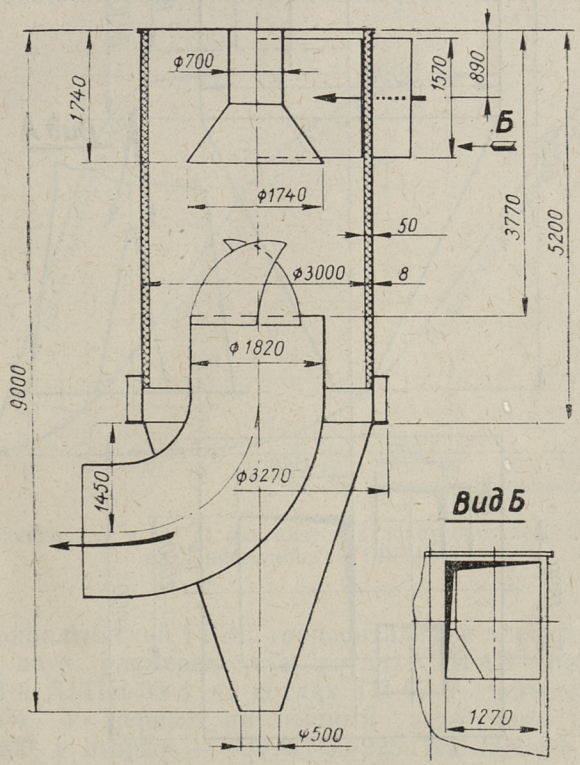

Фиг. 1. Циклон НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1600 (1200)

ЦКТИ и, в некоторых случаях, в качестве дополнительной установки — инерционные осадительные камеры (камера Соболева).

Электрические золоуловители представляют собою трехчетырехпольные горизонтальные электрофильтры.

Циклон НИИОГАЗ ЦН-24 (фиг. 1) является золоуловителем большой эффективности, к. п. д. которого в условиях Прибалтийской ГРЭС достигает 65—75%. Такие циклоны на станции имеются двух размеров диаметром в 1600 и в 1200 *мм*. В системе улавливания летучей золы они используются как 6-элементные батареи. В зависимости от мощности котла и диаметра циклонов на котле имеется две или четыре параллельно работающих батареи.

Прямоточный циклон ЦКТИ представляет собою простой по форме циклон большого размера, в котором выход дымовых газов направлен книзу, т. е. по направлению движения улавливаемых в установке частиц золы (фиг. 2).

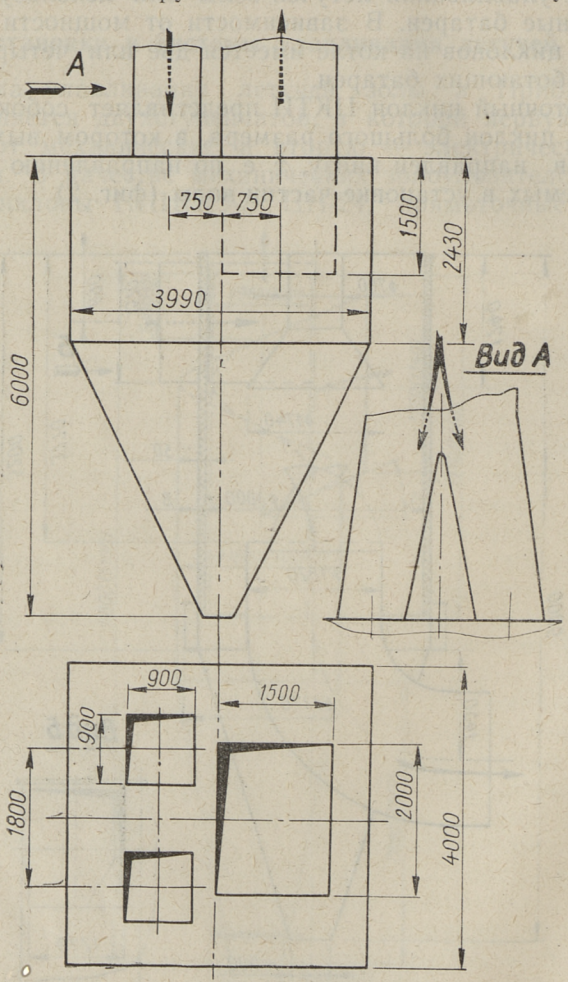



Фиг. 2. Инерционная осадительная камера

Поэтому к. п. д. прямоточного циклона невелик и едва достигает 30...40%. Цилиндрическая часть циклона изнутри покрыта износоустойчивой базальтовой футеровкой.

Прямоточные циклоны размещены в газоходе попарно. На малых котлах их четыре, на бо́льших — восемь.

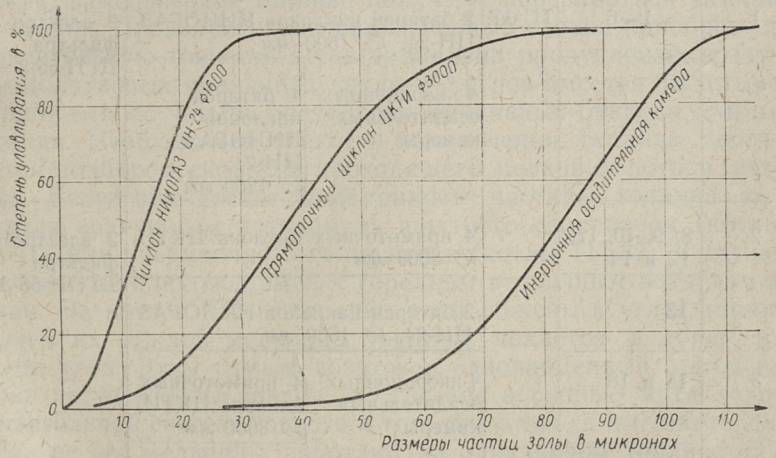
В качестве дополнительных установок золоуловительной системы некоторые котлы имеют инерционные осадительные камеры (фиг. 3). Из-за резкого падения скорости и изменения направления газов сепарируются в осадительной камере из дымовых газов самые крупные частицы золы; поэтому в системе




Фиг. 3. Прямоточный циклон ЦКТИ ∅ 3000

она расположена перед циклонами. К. п. д. инерционной осадительной камеры составляет 6 ... 17% и ее используют, главным образом, вместе с циклонами НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1200, причем у каждой батареи своя осадительная камера.

Сравниваемую картину эффективности работы механических уловителей, работающих на Прибалтийской ГРЭС, дает фиг. 4. На фигуре показана зависимость фракционного к. п. д. циклона НИИОГАЗ, прямоточного циклона ЦКТИ и инерционной осадительной камеры от величины улавливаемых частиц золы при оптимальном рабочем режиме. Получается, что циклон НИИОГАЗ практически улавливает все частицы золы крупнее 30 *мк*. Соответствующий же предел величины частиц в прямоточном циклоне находится около 80 *мк* и в осадительной камере — около 110 *мк*. Участок непольного улавливания самый большой в прямоточном циклоне — в пределах от 10 до 80 *мк*. Этим самым прямоточный циклон в качестве сепарационной установки имеет малую эффективность, т. к. он не дает возможности получения фракций золы достаточной чистоты.




Фиг. 4. Фракционные к. п. д. механических золоуловителей, работающих на Прибалтийской ГРЭС

На Прибалтийской ГРЭС горизонтальные электрофильтры имеются двух размеров. На котлах ТП-17 трехпольные ДГП-55-3 и ДГПН-55-3, на котлах ТП-67 — четырехпольные ДГПН-55-4. У первых питающими агрегатами являются АФА-90-200, у вторых — АФАП-80-225. На каждом котле по два электрофильтра, причем один фильтр состоит из двух па-

раллельно работающих секций. Тип описываемого фильтра считается самым эффективным и по данным литературы к. п. д. его должен составлять 95...98%. В условиях же Прибалтийской ГРЭС к. п. д. этих электрофильтров далеко не так высок, достигая обычно редко до 90%. Пока только в опытных условиях получен на Прибалтийской ГРЭС коэффициент золоулавливания электрофильтра 92...97%.

На всех котлах Прибалтийской ГРЭС четырехниточная система улавливания летучей золы, т. е. дымовые газы одного котла очищаются на четырех параллельно работающих технологических линиях.

Таблица 1

**Системы улавливания летучей золы котлов Прибалтийской ГРЭС**

| Очередь стр.-ва станции | №№ котлов | Тип котла | Состав системы улавливания летучей золы | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | механические золоуловители | | электрические золоуловители |
| 1 | 1—6 | ТП-17 | 2 батареи циклонов НИИОГАЗ ЦН-24, ∅ 1600 *мм* | | 2 электрофильтра ДГП-55-3 |
| | 7 | | 4 инерционных осадительных камеры | 4 батареи циклонов НИИОГАЗ ЦН-24, ∅ 1200 мм | |
| 2 | 8, 9, 10, 11, 12 и 14 | | 4 прямоточных циклона ЦКТИ, ∅ 3000 *мм* | | 2 электрофильтра ДГПН-55-3 |
| | 13 | | 2 батареи циклонов НИИОГАЗ ЦН-24, ∅ 1600 *мм* | | |
| 3 | 15 и 18 | | 4 инерционных осадительных камеры | 4 прямоточных циклона ЦКТИ, ∅ 3000 *мм* | |
| | 16 и 17 | | | 4 батареи циклонов НИИОГАЗ ЦН-24, ∅ 1200 *мм* | |
| 4 | 19, 20 и 21 | ТП-67 | 4 батареи циклонов НИИОГАЗ ЦН-24, ∅ 1600 *мм* | | 2 электрофильтра ДГПН-55-4 |
| | 22—26 | | 8 прямоточных циклонов ЦКТИ, ∅ 3000 *мм* | | |

В таблице 1 дан обзор систем золоулавливания котлов Прибалтийской ГРЭС по очередям строительства станции.

Как видно из таблицы, на Прибалтийской ГРЭС в настоящее время имеется 8 различных золоуловительных систем. Надо отметить, что по реализованному проекту количество их на станции было вначале меньшим. Одинаковые системы были у второй и третьей очереди строительства, но при дальнейших перестройках на некоторых котлах циклоны НИИОГАЗ ЦН-24 были заменены прямоточными циклонами. На котлах четвертой очереди строительства №№ 22, 23, 24, 25 и 26 прямоточные циклоны включены в систему уже по проекту.

## 2. Виды золы, получаемые на Прибалтийской ГРЭС

Для сжигания топлива в пылевидном состоянии у него должна быть достаточная тонкость. На Прибалтийской ГРЭС, где используется кроме мелкого сланца, получаемого из шахт, и карьерный сланец, содержащий пустую породу в больших кусках, измельченное топливо получают переработкой сланца в 2 стадии. Предварительно измельченный сланец приобретает окончательную тонкость в тангенциально продуваемых воздухом молотковых мельницах котла. У котлов имеется по четыре мельницы и по четыре раздельных топливных бункера для их питания. Необходимая тонкость измельчения топлива достигается подбором скорости проходящего мельницу потока воздуха. Достигшие достаточной тонкости частицы топлива выносятся воздушным потоком из шахтного сепаратора (котлы ТП-17) или инерционного сепаратора (котлы ТП-67) и вдуваются вместе с подающимся к горелкам вторичным воздухом в топку. На котлах ТП-17 горелки расположены в углах топки, причем из каждой мельницы топливо подается в топку из своего угла. Этим самым возможен одновременный выход из топки летучей золы различного состава в разные нити золоуловительной системы одного и того же котла, а именно тогда, когда не все мельницы работают на одинаковом топливе или когда одна из мельниц выходит из строя. В общем же выходящая из топок летучая зола в газоходе распределяется более или менее равномерно и, виды золы, получаемые из различных нитей золоуловительной системы при нормальной работе установок, практически одинаковы.

Количество образующейся золы на Прибалтийской ГРЭС колеблется в пределах 42...45% от веса сжигаемого сланца. Из этого количества летучая зола, т. е. зола, которая выносится из топки вместе с дымовыми газами, составляет примерно 60...65%. Самая крупная часть золы, составляющая

до 5% всей золы, осаждается в бункеровидной расширенной части поворотного газохода, расположенной между нисходящим газоходом пароперегревателя и восходящим газоходом экономайзера. Остальная часть летучей золы поступает в систему золоулавливания и там в своей большей части улавливается. В зависимости от эффективности золоулавливающих установок количество неулавливаемой и выбрасываемой с дымовыми газами в атмосферу летучей золы при настоящем техническом состоянии установок достигает 5...20%. Комплексные исследования, возглавляемые Ленинградским филиалом ГИПРОГАЗООЧИСТКИ показывают, что при целесообразном выборе золоулавливающих установок и их исправной работе количество неулавливаемой летучей золы на Прибалтийской ГРЭС можно довести до предела в 1...2%. При этом нужно подчеркнуть, что в процессе улавливания летучей золы и следует дойти до таких показателей, т. к. это обуславливается санитарно-техническими требованиями, определяющими границы допустимого загрязнения воздушного бассейна. При совершенствовании золоулавливающих систем котлов Прибалтийской ГРЭС это должно стать целью, к которой следует стремиться.

Улавливаемая летучая зола распределяется между отдельными установками системы золоулавливания соответственно их к. п. д. и местонахождению в системе. Таким путем в процессе улавливания образуются различные по своим свойствам виды летучей золы, которые по традиции называются по той установке, где она улавливается. Так зола, получаемая из осадительных камер, называется сепараторной, из циклонов — циклонной и из электрофильтров — электрофильтровой или просто фильтровой золой. Обзор видов летучей золы, получаемых на Прибалтийской ГРЭС, дает графа 2 таблицы 2.

Как видно из приведенных в таблице данных, свойства отдельных видов летучей золы колеблятся в очень больших пределах. Особенно проявляется это у циклонной и электрофильтровой золы, где диапазон колебания увеличивается особенно тем, что на станции используются разные, состоящие из различных установок, системы золоулавливания. Практически не делают разницы между золами, получаемыми из прямоточных циклов и циклонов НИИОГАЗ ЦН-24, хотя к. п. д. этих аппаратов различается в 1,5...2 раза. Заметная разница и у зол, получаемых из циклонов НИИОГАЗ с разными диаметрами, тем более, что перед циклонами с диаметром в 1200 *мм* всегда имеются и осадительные камеры. Ввиду того, что из электрофильтров котлов второй, третьей и четвертой очереди строительства улавливаемая зола выдается по полям (см. фиг. 5), а между полями горизонтальных электрофильтров,

Таблица 2

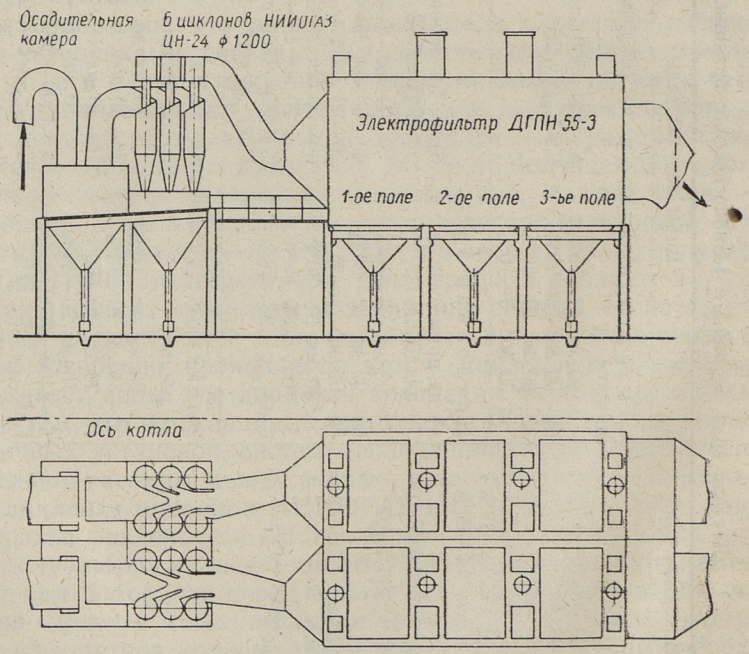
**Летучая зола, ее виды и технологические фракции, получаемые на Прибалтийской ГРЭС**

| Исходная зола | Виды летучей золы | | Технологические фракции | |
|---|---|---|---|---|
| Летучая зола*<br>> 90 *мк* 10—14%<br>60—90 *мк* 6— 8%<br>30—60 *мк* 15—20%<br>20—30 *мк* 18—25%<br>10—20 *мк* 22—28%<br>< 10 *мк* 14—20%<br><br>Удельная поверхность<br>$S$=1800—2300 *см²/г*<br><br>Содержание свободной извести<br>$CaO_{своб}$=14—18% | Сепараторная зола из осадительной камеры<br>> 90 *мк* 40—70%<br>60—90 *мк* 15—25%<br>30—60 *мк* 10—30%<br>< 30 *мк* 5—10%<br>$S$=400—800 *см²/г*<br>$CaO_{своб}$=26—32% | | Крупная фракция<br>> 200 *мк* до 15%<br>30—200 *мк* 60—100%<br>< 30 *мк* до 30%<br>$S$=500—1200 *см²/г*<br>$CaO_{своб}$=20—32% | Крупная часть летучей золы |
| | Циклонная зола<br>а) из прямоточных циклонов ЦКТИ<br>> 90 *мк* 30—45%<br>60—90 *мк* 10—20%<br>30—60 *мк* 25—35%<br><30 *мк* 10—30%<br>$S$=700—1000 *см²/г*<br>$CaO_{своб}$=23—28% | б) из циклонов НИИОГАЗ ЦН-24<br>> 90 *мк* 5—25%<br>60—90 *мк* 5—15%<br>30—60 *мк* 20—30%<br>20—30 *мк* 20—35%<br>< 20 *мк* 15—30%<br>$S$=900—1800 *см²/г*<br>$CaO_{своб}$=17—22% | Мелкая фракция<br>> 30 *мк* до 20%<br>10—30 *мк* 65—100%<br>< 10 *мк* до 25%<br>$S$=1800—2500 *см²/г*<br>$CaO_{своб}$=11—15% | Мелкая часть летучей золы |
| | Электрофильтровая зола<br>а) общая<br>> 30 *мк* до 10%<br>20—30 *мк* 10—25%<br>10—20 *мк* 40—60%<br>< 10 *мк* 20—40%<br>$S$=2400—4000 *см²/г*<br>$CaO_{своб}$=7—12% | б) по полям<br>> 30 *мк* до 30%<br>20—30 *мк* 5—50%<br>10—20 *мк* 10—70%<br>< 10 *мк* 5—60%<br>$S$=1500—5000 *см²/г*<br>$CaO_{своб}$=6—19% | Мельчайшая фракция<br>> 20 *мк* до 15%<br>5—20 *мк* 60—80%<br>< 5 *мк* 15—30%<br>$S$=3200—5000 *см²/г*<br>$CaO_{своб}$=6—11% | |

* Данные характеризуют всю летучую золу (в т. ч. и неулавливаемую часть), получаемую при топливе калорийностью $Q_{нр}$ = 2100 .. 2400 *ккал/кг*.

как известно, происходит довольно значительная сепарация золы, то фильтровая зола фактически имеет очень широкий диапазон тонкости. Так при использовании прямоточных циклонов с первого поля электрофильтра можно получать золу, которая по своим свойствах схожа с циклонной золой, получаемой из циклонов НИИОГАЗ. В то же время зола, получаемая с последнего поля фильтра системы золоулавливания, состоящей на первой ступени из осадительной камеры и циклонов НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1200 *мм*, является мельчайшей, содержащей только частицы размером менее 20 *мк* (удельная поверхность 4000 ... 5000 $см^2/г$).

Из вышеприведенного следует, что классификация видов летучей золы по золоуловительным установкам не дает возможности характеризовать золу с такой точностью, как это требуется с точки зрения ее использования в промышленности строительных материалов. Ведь летучая зола состоит из очень различных по своим свойствам частиц, которые для эффективного их использования потребовали бы различной технологической обработки. В связи с этим оказалось необходимым




Фиг. 5. Золоулавливающие устройства котлов № 16 и 17 Прибалтийской ГРЭС

группирование видов золы по различным технологическим свойствам и установление точных характеристик этих групп.

Длительные исследования показывают, что в интересах самого целесообразного использования вяжущих свойств летучей золы сланца-кукерсита ее следует разделять на три, значительно различающиеся между собой, технологические фракции (см. таблицу 2, графа 3).

**Крупная фракция,** более богатая известью, пригодна для изготовления газобетонных и силикатных изделий.

**Мелкая фракция** при 25...30% добавке клинкера портландцемента и совместном размоле дает хорошее среднемарочное («200»...«300») вяжушее, т. н. кукермит-цемент.

**Мельчайшая фракция** же является незаменимым сырьем для изготовления высококачественного сланцезольного портландцемента на базе клинкера обыкновенного портландцемента.

Так как такое разделение золы исходит из практической необходимости и дает возможность с достаточной точностью классифицировать фракции золы с определенными технологическими свойствами, при характеристике того или иного вида золы всегда следует исходить только из этой классификации. Для обозначения смесей этих фракций, которые часто представляют собою и виды золы, называемые по золоуловительным установкам, следует пользоваться терминами — крупная часть летучей золы и мелкая часть летучей золы.

*V. Kikas, E. Kogermann*

## The Ash Precipitators at the Baltic Power Plant and the Kinds of Fly Ash, being caught in it

Summary

The article presents a review about the work of the ash precipitators and their apparatus at the Baltic Power Plant. There have been many researches in a series of years on the granulometric composition, specific surface and content of free lime to characterize the fly ash and the kinds of it, being caught by the ash precipitators. In order to characterize the material exactly the ash classification (as ash of cyclone, electric separator ash etc.) used up to the present prove to be unfitting. From the standpoint of the use of fly ash in building materials industry the fly ash is classified into definite technological fractions — coarse, fine and the finest fractions.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21 : 621.182.94.001.5

*В. Х. Кикас, Э. Э. Когерманн, А. Г. Собченко*

# О ФАКТОРАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА СВОЙСТВА ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ

Для эффективного использования летучей золы сланца-кукерсита в промышленности строительных материалов необходимо изучить закономерности формирования свойств фракций летучей золы от различных технологических факторов.

В настоящей статье приведены данные вышеуказанных исследований. Технологические условия образования золы при этом учитывают калорийность сланца, зерновой состав пылевидного топлива и температуру сжигания его (в виде паропроизводительности котла).

Были изучены вопросы, связанные с разделением летучей золы на часть, улавливаемую в газоочистной установке (часть-улов) и на часть, уносящуюся с дымовыми газами в атмосферу (часть-унос). Эта граница разделения весьма подвижна и определяется гранулеметрическим составом летучей золы, устройством газоочистительной системы, видом и состоянием золоулавливающих устройств, а также условиями их работы. Изучение влияния этих факторов в работе комплекса системы по газоочистке котла производилось на 16-ом котле Прибалтийской ГРЭС.

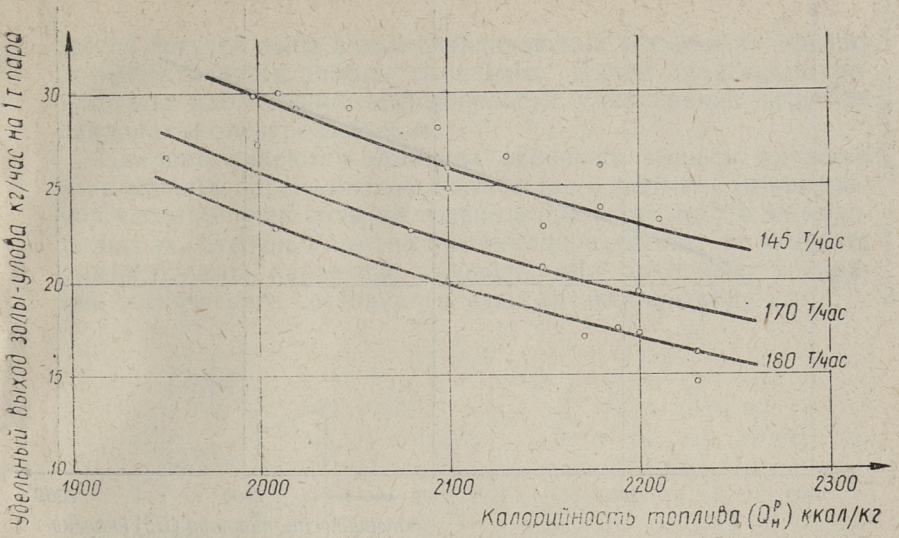
Газоочистная система 16-го котла состояла из 4-х однотипных линий. Каждая линия по ходу дымовых газов составлялась из осадительной камеры, группы из шести циклонов НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1200 и секции электрофильтра ДГПН-55-3. Для перепуска газов, минуя циклоны, на линиях газоочистки имеются байпасы, позволяющие образовывать газы с различной степенью запыленности на входе в электрофильтр. Основные исследования производились на первой линии газоочистки котла. В дальнейшем части улавливаемой золы будут именоваться в статье по типу улавливающих установок — зола сепараторная, циклонная, электрофильтровая.

В ходе опыта учитывались и измерялись следующие показатели: калорийность употребляемого топлива, режим экс-

плуатации котлоагрегата (под которым подразумевается его паропроизводительность и число работающих мельниц системы пылеприготовления), а также количественные и качественные характеристики фракций летучей золы. Показатель калорийности топлива позволяет получить не только оперативную информацию о зольности топлива, учитывая сравнительно небольшие колебания влажности топлива, а также дает возможность судить о содержании извести ($CaCO_3$) в сланце, имея в виду, что калорийность сланца пропорциональна содержанию извести в нем. Изменение содержания $CaCO_3$ в топливе влечет за собой изменение содержания свободной извести в летучей золе, при этом для различных фракций это изменение проявляется по-разному.

Из качественных показателей частей летучей золы определялись содержание свободной извести и удельная поверхность золы. Увеличение содержания свободной извести соответствует увеличению размеров зерен золы [1] и, вследствие этого, по содержанию извести в золе можно судить о дисперсности исследуемой фракции. Употребляя эти косвенные показатели зернового состава фракций летучей золы, можно выяснить зависимость характеристик золы от условий ее образования и оценить пригодность части-улова для производства строительных материалов [2]. Весовой баланс летучей золы определялся взвешиванием части-улова по газоочистным установкам и измерением расхода и конечной запыленности дымовых газов для установления количества золы части-уноса.

Проведенные испытания показали, что с увеличением калорийности топлива количество золы, улавливаемой в газоочистных установках, снижается (фиг. 1). Уменьшение выхода золы-улова происходит более интенсивно, чем можно было бы ожидать, учитывая уменьшение зольности топлива при увеличении его калорийности. Это явление может быть объяснено увеличением дисперсности образующейся золы по мере увеличения калорийности топлива (фиг. 2 и 3). Также было установлено, что с ростом паропроизводительности котла уменьшалась улавливающая способность газоочистного комплекса (фиг. 1). На графике удельного выхода золы-улова (фиг. 1) примерное соответствие удельного улова золы для паропроизводительностей котла в 145 *т/час,* 170 *т/час,* 180 *т/час* изображено в виде трех линий. Это явление может быть связано с увеличением роста дымовых газов при повышении паропроизводительности, следовательно, увеличением скорости движения аэрозоли, что особенно сказывается на улавливающей способности осадительной камеры и электрофильтров. Опыт эксплуатации осадительных камер с различными объемами



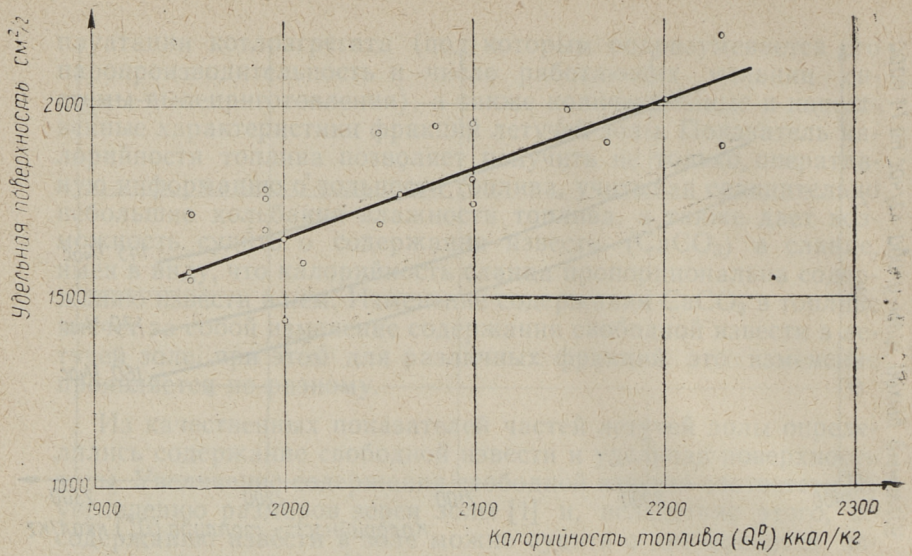

Фиг. 1. Зависимость удельного улова летучей золы от калорийности топлива для разных паропроизводительностей котла

полости осаждения показывает, что увеличение этого объема благоприятно сказывается на эффективности работы камеры.

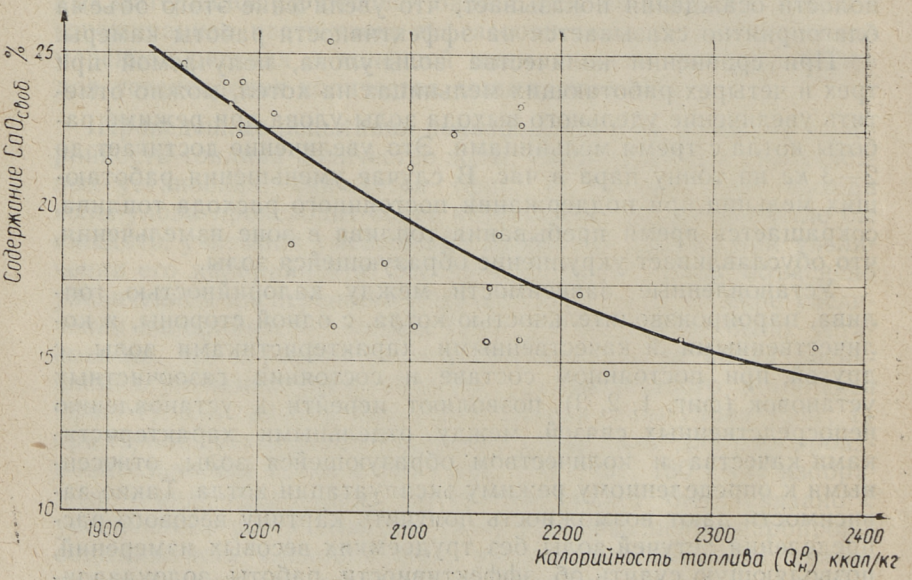
При сравнении количества золы-улова, получаемой при трех и четырех работающих мельницах на котел, можно отметить увеличение удельного выхода золы-улова при режиме работы котла с тремя мельницами. Это увеличение достигает до 2—3 *кг* на тонну пара в час. В случае уменьшения работающих мельниц при поддержании постоянного расхода топлива, сокращается время пребывания топлива в зоне измельчения, что обуславливает укрупнение образующейся золы.

Установленные зависимости между калорийностью топлива, паропроизводительностью котла, с одной стороны, и количественными и качественными характеристиками золы, с другой, при постоянном составе и состоянии газоочистных установок (фиг. 1, 2, 3), позволяют перейти к установлению непосредственных связей между отдельными характеристиками качества и количеством образующейся золы, отнесенными к определенному режиму эксплуатации котла. Такие зависимости дают возможность получить картину весового распределения летучей золы без трудоемких весовых измерений, позволяющую судить об эффективности работы золоулавливающих установок.

Необходимо отметить, что состав и количество осаждаемых



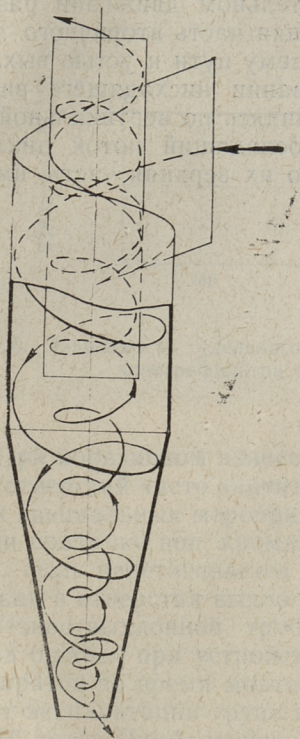

**Фиг. 2.** Зависимость удельной поверхности летучей золы от эксплуатационной калорийности топлива




**Фиг. 3 Зависимость** содержания $CaO_{своб}$ в летучей золе от эксплуатационной калорийности топлива

частей летучей золы в золоулавливающих установках зависит от эффективности работы последних. Далее излагаются результаты наблюдений эффективности улавливания золы на циклонах и электрофильтрах.

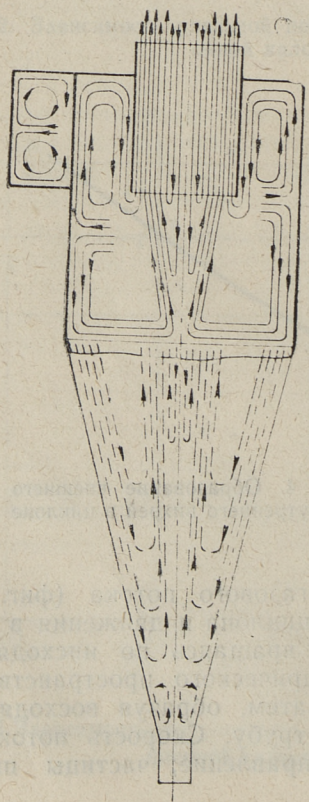
Циклоны являются одним из основных звеньев процесса улавливания, определяющих количество и свойства улавливаемой части летучей золы не только в циклонах, но и в электрофильтрах. Степень газоочистки циклонов зависит от скорости дымовых газов, характера аэрозоли, типа циклонных аппаратов, технического состояния и режима эксплуатации их.



Фиг. 4. Образование внешнего и внутреннего вихрей в циклоне

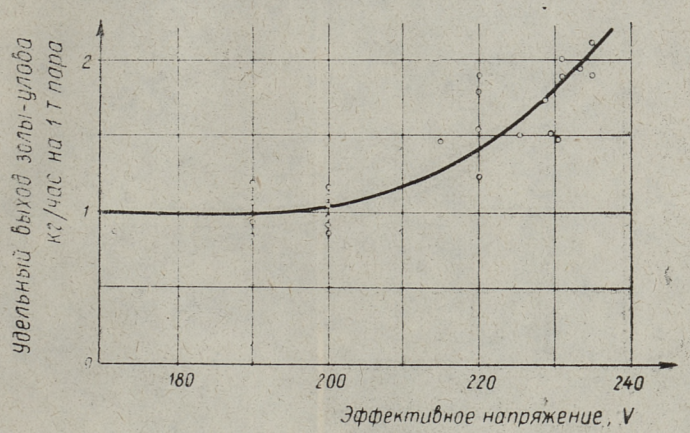
При движении запыленного газового потока (фиг. 4), после его входа в верхнюю часть циклона и движения в тангенциальном направлении, поток, вращаясь по нисходящей траектории, опускается из цилиндрического пространства в коническую часть циклона, и затем, образуя восходящий вихрь, выходит через отводящую трубу. Скорость потока в вихре непрерывно меняет свое направление; частицы пыли,

скорость которых в данный момент отличается от скорости потока, сепарируются под действием аэродинамических сил, возникающих из-за разности скоростей. При этом, чем больше размер частиц, тем больше их радиальная скорость (скорость сепарации), с которой они достигают наружной стенки циклона и скатываются в бункер. Газовый вихрь неоднороден по сечению: восходящий вихрь представляет собой ядро, осевые скорости в котором убывают в направлении от стенок к центру; наиболее интенсивное истечение газов из циклона происходит не по всему сечению выхлопной трубы, а по ее кольцевой наружной части. Струя газа, входящая в циклон, расширяется и в последующем вращательном движении размывается вторичными потоками. Верхняя часть вторичного тока циклона устремляется по кратчайшему пути к устью выхлопной трубы, не участвуя в образовании нисходящего вихря. Нижняя же часть тока, распространяясь по вертикальной образующей циклона, формирует восходящий поток циклона (фиг. 5). Вторичные токи, особенно их верхняя часть, имеют



Фиг. 5. Схема вторичных токов циклонов [3]

борьшое влияние на степень газоочистки циклона [3], т. к. пути перемещения верхней ветви вторичного вихря являются кратчайшим путем переноса пыли в выхлопную трубу. Для уменьшения этого явления увеличивается погружение выхлопной трубы в циклон, устраивается винтовая крышка цилиндрической части циклона, что позволяет увеличить центробежные силы действия на частицы, движущиеся по спирали.

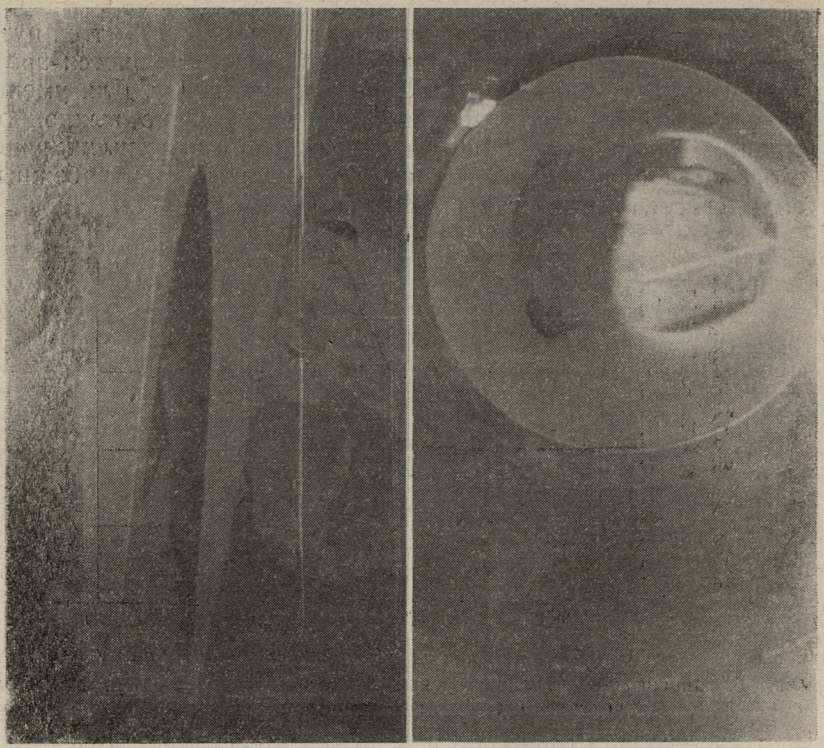



Фиг. 6. Зависимость удельного выхода уловленной золы на 1-ом поле электрофильтра от эффективного напряжения

При абразивном износе выхлопной трубы, с появлением на ней отверстий часто значительных размеров (фиг. 7), значение этих специальных мероприятий по нейтрализации перетекания пыли сразу же под кромку выхлопной трубы теряет смысл, т. к. пыль перетягивается из верхнего, наиболее запыленного кольца в отверстия выхлопной трубы и выносится из циклона.

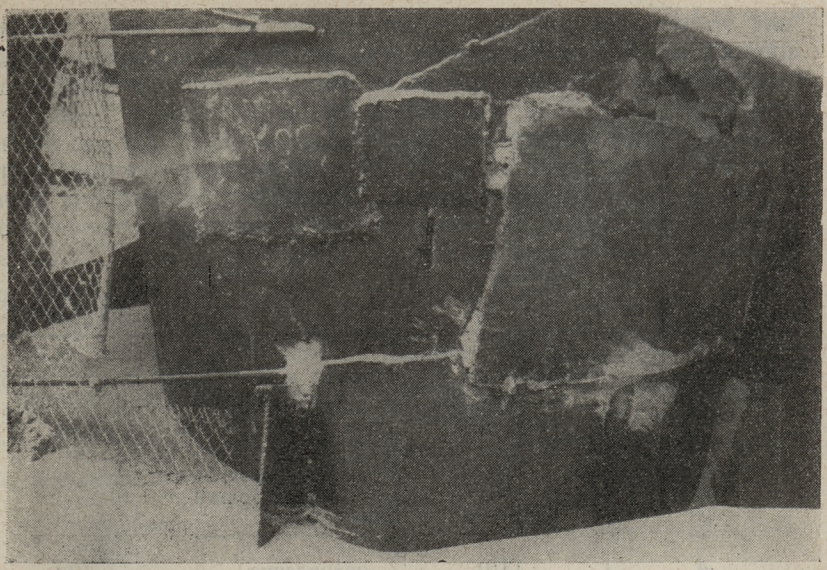
Износ выхлопной трубы происходит, главным образом, из-за ошибок при устройстве сопряжений частей циклонных аппаратов во время монтажа или ремонта. Как показывает опыт эксплуатации групп циклонов НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1200 на 16 котле Прибалтийской ГРЭС при качественном исполнении всех примыканий (подводящего газохода к циклону, конусной части к цилиндрической и др.) срок их работы составляет около 4 лет. (Замечено, что после замены циклонов в условиях монтажа Прибалтийской ГРЭС срок их использования значительно уменьшается, по сравнению с циклонами, установка которых производилась при строительстве станции).

В конусной части циклона концентрация пыли в газах значительно увеличивается, за счет чего улучшается процесс се-



Фиг. 7. Износ выхлопной трубы циклонов НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1600

парации частиц из потока. Наличие конусности (даже расширяющейся) способствует улучшению сепарации частиц [3], хотя в последнем случае это улучшение вызвано, очевидно, удалением наиболее запыленной части потока от опасности осевого выноса. Особенно сказывается на эффективности циклона осевой вынос в случаях негерметичного пылесборного бункера или неравенства разряжения в отдельных циклонах группы из-за неравномерного абразивного износа или некачественного монтажа установок. При этом в отдельных циклонах в бункере появляется циркуляция газа иногда через все отверстие (по всему сечению отверстия) конической части циклона, в результате чего не имеющие выхода сепарируемые частицы собираются в пылевое кольцо со значительной концентрацией, вращающееся в конусной части циклона. Это не только приводит к быстрому абразивному износу циклона (фиг. 8), но и значительно снижает эффективность улавлива-



Фиг. 8. Износ конусной части циклонов НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1600

ния за счет прямого выноса поступающей пыли в отводящую трубу. Специальные замеры показали, что при подсосе газа через конусную часть в количестве 3% от расхода газа перед циклоном, общая степень очистки снижается с 0,85 ... 0,88 до 0,5. При подсосе в 8% степень очистки может снизиться до нуля [4].

С другой стороны, чрезмерное накопление уловленной пыли в сборном бункере с заполнением конусной части циклона приводит к уменьшению улавливающей способности его в силу развеивающего действия радиального стока, выносящего к центру циклона наиболее мелкие относительно критического размера частицы. Размеры этих частиц в практике применения промышленных циклонов достигали до 40 ... 50 *мк* [3].

При осмотре группы циклонов газоочистной системы котлов 3 и 4 Прибалтийской ГРЭС было обнаружено заполнение золосборных бункеров и значительной части конусов циклонов для предполагаемой погрузки в цементовозы. Из-за смещения циклонов от оси золосборного бункера, заполнение циклонов происходило неравномерно, забивались ближайшие к котлу аппараты и уменьшалась улавливающая способность установки. Этим обстоятельством можно объяснить укрупне-

ние золы, улавливаемой в электрофильтре за этой группой циклонов, обусловленное увеличением заноса крупных частиц из циклонов. Представленные в таблице 1 анализы проб электрофильтровой золы, отбиравшиеся непрерывно в течение суток, соответствуют периодам нормальной эксплуатации циклонов (после выгрузки золы) и периодам работы установок при заполненных сборных бункерах. Подобное укрупнение золы можно наблюдать при эксплуатации циклонов с перепуском дымовых газов через байпас.

Таблица 1

| Очередность отбора проб | Удельная поверхность электрофильтровой золы, $см^2/г$ | Режим эксплуатации группы циклонов НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1600 |
|---|---|---|
| 1 | 3330 | эксплуатация после выгрузки золы |
| 2 | 2950 | |
| 3 | 2810 | |
| 4 | 1310 | накопление |
| 5 | 1310 | |
| 6 | 3200 | эксплуатация после выгрузки золы |
| 7 | 3380 | |
| 8 | 3300 | |
| 9 | 1300 | накопление |
| 10 | 1300 | |
| 11 | 1300 | |

Работа золоулавливающих установок одного газоочистного тракта взаимосвязана так, что отклонения от фиксируемых условий работы одной из установок непосредственно сказывается на работе последующих.

Так, например, изучая характеристики электрофильтровой золы можно установить некоторые изменения в процессе сепарации частиц в циклонах. Такая взаимосвязь, позволяющая следить за работой циклонов, в то же время затрудняет изучение электрических факторов на электростатическое улавливание частиц золы в электрофильтре.

Улавливающая способность электрофильтра в различных условиях эксплуатации (со сходными вольт-амперными характеристиками) изучалась на ряде опытов (см. таблицу 2). Первые пять опытов были проведены при разной степени открытия байпаса для создания различных запыленностей газового потока на входе в электрофильтр. Все опыты (кроме

Таблица 2

**Удельный выход золы (на 1 *т* пара) на первой линии газоочистки 16 котла**

| № | Условия работы установок | Количество циклонной золы, *кг/час* | Количество электрофильтровой золы, *кг/час* | Итого, 3+4 *кг/час* | Содержание в электрофильтровой золе частиц размерами | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 60—30 *мк*, % | <30 *мк*, % |
| 1 | Байпас открыт на 1/3 | 8,91 | 16,91 | 25,82 | 18,2 | 63,9 |
| 2 | „ | 8,86 | 15,18 | 24,04 | 32,6 | 67,4 |
| 3 | „ | 9,13 | 15,93 | 25,06 | 36,6 | 63,4 |
| 4 | Байпас открыт полностью | 3,37 | 20,83 | 24,20 | 38,6 | 61,4 |
| 5 | Байпас открыт полностью, электрофильтры выключены | 2,20 | 9,32 | 11,52 | 27,2 | 44,4 |
| 6 | Байпас закрыт | 20,65 | 4,62 | 25,27 | 6,4 | 93,6 |
| 7 | „ | 25,30 | 5,23 | 30,53 | 6,0 | 94,0 |
| 8 | „ | 20,44 | 3,76 | 24,20 | 7,5 | 92,5 |
| 9 | „ | 21,76 | 6,79 | 28,55 | 6,1 | 93,9 |

опыта № 5) проводились при почти одинаковой калорийности топлива ($O_p^н$=2000 *ккал/кг*), калорийность топлива в опыте № 5 находилась в пределах 2170...2190 *ккал/кг*. При открытом байпасе на одну треть удельный выход циклонной и электрофильтровой золы колебался в среднем до 25,0 *кг/час*. При полном открытии байпаса общий удельный выход циклонной и электрофильтровой золы несколько снижался. При этом на долю электростатического улавливания, из сравнения результатов опытов 4 и 5, приходится 12,7 *кг/час*. Однако этот показатель несколько завышен в силу повышенной калорийности топлива в опыте № 5. Интересно отметить, что в опыте № 5, когда электрофильтр, по существу работал как пылевая камера, содержание мелких частиц в уловленной золе было довольно высоким и доходило до 44,4%, при содержании их во всей летучей золе в пределах 53...60%.

Если сравнить результаты опыта с перепуском всего количества дымовых газов через циклоны (таблица 2, опыты 6...9), при котором запыленность газов на входе в электрофильтр доходила до 10 *г/нм*$^3$, с результатами опыта при бай-

пассированных циклонах, можно установить, что увеличение запыленности на входе в электрофильтр (в 2...3 раза) отрицательно сказывается на улавливающей способности газоочистительной системы.

При изучении улавливающей способности электрофильтра в серии опытов с относительно постоянными расходами дымовых газов и близкими по значению вольт-амперными характеристиками было замечено влияние дисперсности золы на эффективность работы электрофильтра. Результаты определения коэффициента пылеулавливания первой секции электро-

Таблица 3

| №№ пп | Удельная поверхность золы, $см^2/г$ | Содержание в золе частиц размерами <30 *мк*, % | Коэффициент пылеулавливания электрофильтра, % |
|---|---|---|---|
| 1 | 4060 | 95,89 | 94,5 |
| 2 | 4230 | 96,44 | 93,4 |
| 3 | 3989 | 97,14 | 89,3 |
| 4 | 4240 | 97,35 | 91,4 |
| 5 | 4490 | 97,44 | 91,4 |

Таблица 4

**Соответствие показателей золы-улова электрофильтров вольт-амперным характеристикам**

| № котла | Наименование фракции улова | Вольт/амперная характеристика, *вольт/мА* | | | Удельная поверхность, $см^2/г$ | $CaO_{своб}$ % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I поле | II поле | III поле | | |
| III | зола I секции | 290/12 | 260/10 | 300/15 | 4260 | 7,7 |
| | зола II секции | 300/12 | 280/3 | 250/4 | 3540 | 9,0 |
| | зола III секции | 225/4 | 280/10 | 210/4 | 3510 | 9,1 |
| | зола IV секции | 0/0 | 285/6 | 230/8 | 3260 | 9,6 |
| IV | зола I секции | 280/8 | 300/3 | 210/30 | 3847 | 8,0 |
| | зола II секции | 310/3 | 290/5 | 300/4 | 3886 | 8,0 |
| | зола III секции | 250/3 | 300/5 | 0/0 | 3552 | 8,9 |
| | зола IV секции | 280/3 | 280/3 | 260/5 | 3732 | 9,0 |

фильтра котла № 16 при различной дисперсности золы, поступающей в секцию с дымовыми газами, приводится в таблице 3. Из анализа опытов можно установить, что с увеличением дисперсности золы уменьшается коэффициент пылеулавливания электрофильтра и, следовательно, при оценке влияния вольт-амперных характеристик или иных факторов на коэффициент пылеулавливания электрофильтра необходимо учитывать дисперсность поступающей в него летучей золы.

Влияние электрических характеристик фильтра на его улавливающую способность наглядно представляется на графике (фиг. 6) в зависимости удельного количества золы, улавливаемого на первом поле электрофильтра, от эффективного напряжения. В таблице 4 приведены данные анализов электрофильтровой золы 3 и 4 котлов, а также значения электрических характеристик электрофильтров в момент отбора проб. При этом следует, что наиболее высокому уровню вольт-амперных характеристик соответствует наиболее полная по составу своих фракций уловленная зола.

## Выводы

1. Определяемая методами промышленного анализа калорийность сланца-кукерсита может служить удовлетворительным показателем свойств и количества получаемой летучей золы. В опытах на котлоагрегате ТП-17 были установлены количественные связи между калорийностью сланца и составом золы. При колебаниях калорийности $Q_н^р$ в пределах 1900... 2300 *ккал/кг* количество улавливаемой после котла летучей золы для паропроизводительности котла 180 *т/час* (по паромеру) изменяется от 17,5 *т/час* до 13,2 *т/час*. Этим же пределам калорийности соответствует изменение удельной поверхности уловленной летучей золы от 1500 до 2200 $см^2/г$ и содержания свободной извести от 27% до 15%.

2. Нагрузка котла незначительно влияет на количество и зерновой состав летучей золы. При повышении паропроизводительности от 145 *т/час* до 180 *т/час* удельный выход летучей золы, рассчитанный на 1 *т* пара в час, уменьшается в среднем на 23%. Абсолютное же количество в среднем на 6%. На содержание свободной извести в летучей золе изменение в указанных пределах нагрузки котла практически не влияет. Удельная поверхность летучей золы при повышении нагрузки уменьшается.

3. Качество и количество фракций летучей золы, получаемых на золоулавливающих установках, зависит от гранулометрического состава золы и эффективности золоулавливаю-

щих установок. Неисправное техническое состояние и неправильная эксплуатация аппаратов золоулавливания может вызвать значительные колебания свойств частей летучей золы.

Наиболее изменяемой в этой связи является электрофильтровая часть.

4. Установленные для конкретных условий работы связи между калорийностью сланца, тонкостью его помола и эффективностью работы золоулавливающих установок, с одной стороны, и количественными и качественными характеристиками фракций золы, с другой, позволяют управлять процессом их образования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Э. Когерманн. Улучшение вяжущих свойств пылевидной сланцевой золы при помощи воздушной сепарации. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 166, 1959, 78—99.
2. РТУ ЭССР 1348—66.
3. А. И. Пирумов. Аэродинамические основы инерционной сепарации М. 1961.
4. В. И. Сатарин, С. Б. Перли. Движение и обеспыливание газов в цементном производстве. М. 1960.

*V. Kikas, E. Kogermann, A. Sobtšenko*

## About the Influences on the Properties of Fly Ash

### Summary

The article is based on the experience of application of industrial precipitators for division of fly ash into parts at the Baltic Power Plant. As to the general plan of the article, the first part provides an introduction to the elements of the process, together with a relevant characteristics of aerosol, precipitators and boiler parameters. The final part links the factors such as structural features of precipitators, boiler parameters and properties of the shale fuel burning in the power plant with physical and chemical characteristics of the ash parts. The qualities and quantities of fly ash parts are largely determined by the quality of shale fuel, the degree of the fuel dispersion and the precipitators system-types.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21.001.5 (47.42)

*В. Х. Кикас, А. А. Хайн, Х. Я. Рейспере*

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА ФРАКЦИЙ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Одним из основных разделов в комплексном исследовании фракций летучей золы сланца-кукерсита является изучение зависимостей между ее физико-химическими показателями и вяжущими свойствами. Из более ранних исследований, проводившихся с т. н. слабо обожженными золами [1, 2], получаемыми в малых котельных агрегатах, известно, что образование фаз, определяющих вяжущие свойства летучей золы горючих сланцев, зависит от гранулометрического состава минеральной части сжигаемого сланца.

Целью настоящей статьи является выяснение зависимостей между составом и свойствами сильно обожженной золы, получаемой на крупных котельных агрегатах Прибалтийской ГРЭС. Исследованию подвергались зависимости как между различными физико-химическими показателями, так и их влияние на вяжущие свойства золы. В качестве объекта изучения была взята летучая зола, полученная из XV и XVI котельных агрегатов III очереди Прибалтийской ГРЭС. Указанные котлоагрегаты имеют следующую схему золоулавливания: сепаратор, циклон и электрофильтр с тремя полями [3]. Распределение летучей золы в золоуловительных устройствах приведено в таблице 1.

Из приведенной таблицы видно, что несмотря на однотипные котлоагрегаты и золоуловительные устройства в относительных количествах уловленной золы наблюдаются большие расхождения. Работа золоуловительных устройств и факторы, оказывающие влияние на их работу, подвергнуты анализу в I и II статьях настоящего сборника.

Физические и химические показатели летучей золы, осажденной в золоуловительных устройствах XV и XVI котельных агрегатов, приведены в таблице 2.

Охарактеризованная летучая зола получена путем смешивания зол в соотношениях таблицы 1.

Таблица 1

**Распределение летучей золы в золоуловительных устройствах XV и XVI котельных агрегатов Прибалтийской ГРЭС**

| №№ пп | № котла | Количество летучей золы, в % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | в сепараторе | в циклоне | в полях электрофильтра | | | удаляется с дымовыми газами |
| | | | | А | Б | В | |
| 1 | XV | 28,2 | 42,3 | — | 16,9 | 6,6 | 6,0 |
| 2 | XVI | 18,2 | 4,5 | 31,9 | 22,8 | 13,6 | 9,0 |

Примечание: На поле «А» электрофильтра XV котельного агрегата зола не осаждалась, поскольку в соответствии с режимом работы она не была под напряжением. Относительно небольшое количество золы, улавливавшейся в циклонах XVI котлоагрегата, было обусловлено частичным отводом дымовых газов, минуя циклоны.

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что хотя показатели летучей золы изменяются в небольших пределах, свойства зол, уловленных в циклонах и в отдельных полях электрофильтров различных котлов, изменяются в широких пределах. Следовательно, зола с одинаковыми показателями может быть получена в различных золоуловительных устройствах, так например, по содержанию $CaO_{своб}$ зола, уловленная в цик-

Таблица 2

**Физические и химические показатели золы, полученной в золоуловительных устройствах XV и XVI котельных агрегатов Прибалтийской ГРЭС**

| №№ пп | Наименование показателей | № котла | Зола из | | | | | Летучая зола |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | сепаратора | циклона | электрофильтровых полей | | | |
| | | | | | А | Б | В | |
| 1 | Уд. поверхность, $см^2/г$ | XV | 720 | 1270 | — | 3130 | 4400 | 1750 |
| | | XVI | 445 | 1060 | 1385 | 2085 | 2855 | 1650 |
| 2 | Удельный вес, $г/см^3$ | XV | 2,86 | 2,84 | — | 2,71 | 2,67 | 2,81 |
| | | XVI | 2,84 | 2,81 | 2.81 | 2,73 | 2,70 | 2,78 |
| 3 | Объемный вес, $кг/м^3$ | XV | 1180 | 1235 | — | 873 | 735 | 1205 |
| | | XVI | 1170 | 1190 | 1195 | 1035 | 895 | 1185 |
| 4 | Содержание $CaO_{общ}$, в % | XV | 57,6 | 44,0 | — | 36,3 | 33,2 | 45,3 |
| | | XVI | 55,8 | 46,2 | 46,4 | 40,0 | 35,1 | 46,1 |
| 5 | Содержание $CaO_{своб}$, в % | XV | 28,7 | 16,5 | — | 12,6 | 10,2 | 20,9 |
| | | XVI | 29,3 | 22,4 | 20,2 | 16,4 | 11,8 | 20,8 |
| 6 | Содержание $CaSO_4$, в % | XV | 4,6 | 10,3 | — | 14,0 | 14,8 | 8,6 |
| | | XVI | 3,8 | 6,9 | 7,3 | 9,6 | 11,6 | 8,2 |



Фиг. 1. Лабораторная установка воздушной сепарации летучей золы

лоне XV котельного агрегата, близка золе, уловленной в поле «Б» электрофильтра котельного агрегата XVI. Из приведенного видно, что классификация летучей золы в зависимости от золоулавливающих устройств неприемлема и тем самым ничего, кроме места отбора, не определяет. Информация о составе золы, получаемая на этой основе, столь неопределенна, что на ней не может базироваться современная промышленность строительных материалов.

Классификация летучей золы должна опираться на достаточно характеризующий состав и свойства материала и относительно легко определяемый показатель. Наиболее перспективным в этом отношении является гранулометрический состав золы.

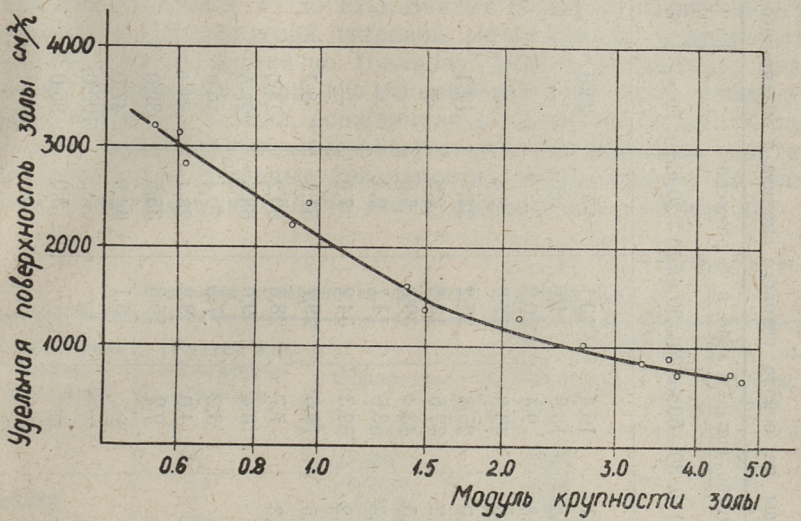
Для нахождения зависимостей между размером частиц золы, удельной поверхностью, физико-химическими показателями и вяжущими свойствами золы, полученные в различных золоуловительных устройствах частицы золы, дополнительно делились при помощи лабораторной установки воздушной сепарации (см. фиг. 1) на пять различных по величине зерен фракций. Исследованию подвергались как отдельные фракции, так и их смеси. Фракции обозначались буквой $F$, причем индексами 1—5 определялась ступень ее улавливания. Использовались также фракции, полученные при повторной сепарации фракции $F_2$. Так летучая зола, полученная из XV котлоагрегата, разделялась на 21 и полученная из XVI котлоагрегата на 23 фракции. В эти количества вошли также золы, полученные в золоуловительных устройствах котлоагрегата, а также те же виды зол, которые были получены при смешивании фракций в соответствии с соотношением распределения их при воздушной сепарации. Всего было исследовано 44 вида зол различных составов.

## 1 Гранулометрический состав и удельная поверхность летучей золы и ее фракций

Гранулометрический состав летучей золы и ее фракций с размерами частиц, превышающими 30 *мк*, определялся при помощи ситового анализа. Распределение частиц с размером ниже 30 *мк* проводилось в воздушном классификаторе. Удельные поверхности определялись по методу Товарова в соответствии ГОСТ 310-60. Гранулометрический состав, определенный для фракций летучей золы, полученных с XV котельного агрегата, приведен в таблице 3. В той же таблице приведены модули крупности и удельные поверхности золы. Величина

модуля крупности получена по ситовому графику в виде суммы остатков на месте частиц размером 10, 20, 30, 60 и 90 *мк*. Взаимозависимость между удельной поверхностью и модулями крупности показана на фигуре 2.

Удельная поверхность золы с увеличением модуля крупности примерно до значения 1,5 уменьшается линейно. При дальнейшем увеличении модуля крупности уменьшение удельной




Фиг. 2. Зависимость удельной поверхности фракций летучей золы от модуля крупности

поверхности замедляется. Последнее обуславливается различиями в форме и физическом состоянии крупных и мелких частиц. Более крупные частицы летучей золы диаметром свыше 30 *мк* в основном имеют неправильную форму, пористы, частично соединены между собой. Чем мелкозернистее зола, тем больше она содержит плавленных частиц и тем более округлую форму они имеют. Частицы диаметром ниже 10 *мк* в основном все спекшиеся, стекловидные и шарообразные.

Метод Товарова не характеризует тонкость золы различных фракций с одинаковой точностью. В случае мелких фракций с удельной поверхностью свыше 1500 *см²/г* измеренные и расчетные величины удельных поверхностей близко совпадают. При более крупных фракциях с удельной поверхностью ниже 1500 *см²/г* с увеличением модуля крупности увеличиваются и расхождения между расчетной и измеренной удельной

Таблица 3

**Распределение частиц фракций летучей золы на основе ситового анализа и воздушного классификатора**

| №№ пп | Обозначение золы или фракции | Количество частиц в золе, в % размере | | | | | | Модуль крупности | Удельная поверхность, $см^2/г$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | >90 *мк* | 60—90 *мк* | 30—60 *мк* | 20—30 *мк* | 10—20 *мк* | <10 *мк* | | |
| 1 | Летучая зола | 24,4 | 7,1 | 16,4 | 10,1 | 17,0 | 25,0 | 2,64 | 1750 |
| 2 | Сепаратор | 68,4 | 15,5 | 13,9 | 1,6 | 0,6 | — | 4,50 | 720 |
| 3 | Сепаратор $F_1$ | 76,1 | 13,8 | 9,4 | 0,7 | — | — | 4,65 | 665 |
| 4 | Сепаратор $F_{2+3+4+5}$ | 25,0 | 21,8 | 40,8 | 12,0 | 0,4 | — | 3,59 | 880 |
| 5 | Циклон | 5,9 | 6,0 | 25,8 | 25,2 | 24,7 | 12,4 | 2,07 | 1270 |
| 6 | Циклон $F_1$ | 31,4 | 21,2 | 32,6 | 12,8 | 2,0 | — | 3,67 | 690 |
| 7 | Циклон $F_2$ | 3,5 | 8,3 | 43,4 | 39,0 | 5,8 | — | 2,65 | 970 |
| 8 | Циклон $F_{2-1}$ | 10,0 | 18,3 | 56,6 | 14,7 | 0,4 | — | 3,23 | 825 |
| 9 | Циклон $F_{2-2}$ | 1,3 | 5,2 | 52,3 | 34,2 | 7,0 | — | 2,60 | 995 |
| 10 | Циклон $F_{2-3+4+5}$ | 0,1 | 0,5 | 10,5 | 29,7 | 51,1 | 8,7 | 1,43 | 1370 |
| 11 | Циклон $F_3$ | 0,2 | 0,3 | 7,7 | 28,6 | 50,2 | 13,0 | 1,33 | 1570 |
| 12 | Циклон $F_{4+5}$ | — | — | 0,4 | 9,6 | 68,5 | 21.5 | 0,89 | 2190 |
| 13 | Электрофильтр Б+В | — | — | 3,2 | 7,5 | 29,4 | 59,9 | 0,54 | 3190 |
| 14 | Электрофильтр Б | — | — | 4,0 | 9,2 | 28,4 | 58,4 | 0,59 | 3130 |
| 15 | Электрофильтр Б$F_{1+2}$ | — | — | 9,2 | 16,3 | 35,5 | 39,0 | 0,96 | 2440 |
| 16 | Электрофильтр Б$F_3$ | — | — | — | 8,1 | 44,9 | 47,0 | 0,61 | 2835 |
| 17 | Электрофильтр Б$F_{4+5}$ | — | — | — | — | — | 100,0 | 0,00 | 4780 |
| 18 | Электрофильтр В | — | — | — | — | 5,0 | 95,0 | 0,05 | 4400 |

поверхностью. Определяемая по методу Товарова удельная поверхность всегда больше и это, в основном, за счет соединения частиц между собой, их формы и наличия внутренних пор. Аналогичная картина наблюдается и при определении удельной поверхности фракций летучей золы по методу абсорбции азота. Для проведения упомянутых опытов использовались четыре фракции, полученные при лабораторной воздушной сепарации золы, уловленной в циклонах в порядке тонкости начиная с $F_1$ до $F_{4+5}$. Взятые фракции подвергались размолу в лабораторной шаровой мельнице до одинаковых удельных поверхностей по Товарову. Кроме упомянутых изучению подвергались еще две ситовых фракции золы, уловленной в циклонах, и зола, осажденная в электрофильтрах. У последних фракций удельные поверхности определялись в натуральном виде. Удельные поверхности, определенные по методу Товарова и абсорбции азота, приведены в таблице 4.

Таблица 4

**Удельные поверхности фракций летучей золы**

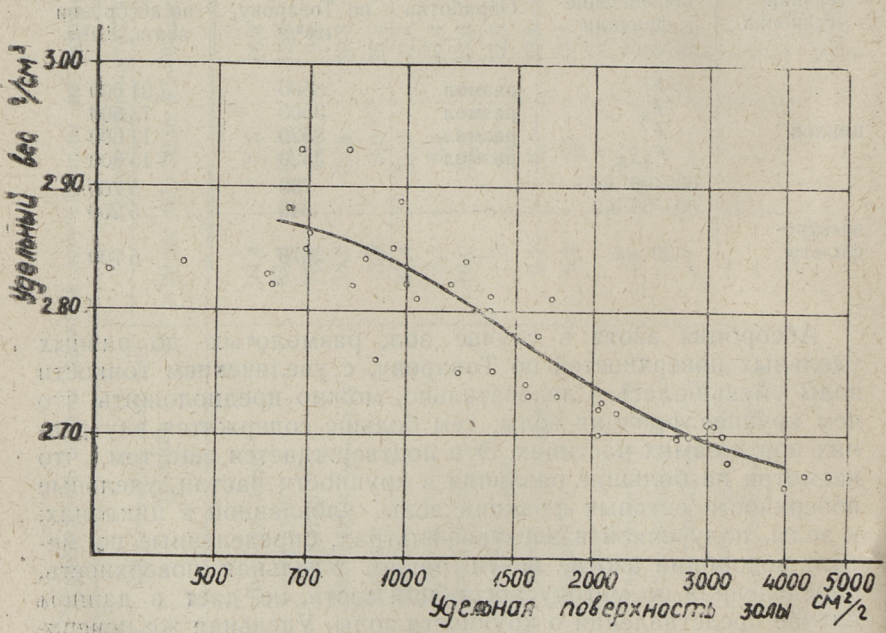
| Золоуловительная установка | Размер или обозначение фракции | Обработка | Удельная поверхность | |
|---|---|---|---|---|
| | | | по Товарову, $см^2/г$ | по абсорбции азота, $см^2/г$ |
| | $F_1$ | размол | 3500 | 21 000 |
| | $F_2$ | размол | 3500 | 18 500 |
| циклон | $F$ | размол | 3520 | 17 600 |
| | $F_{4+5}$ | размол | 3520 | 15 800 |
| | 60—90 *мк* | — | 780 | 5 700 |
| | 30—60 *мк* | — | 840 | 5 200 |
| электрофильтр | <30 *мк* | — | 2670 | 5 700 |

Абсорбция азота в случае зол, размолотых до равных удельных поверхностей по Товарову, с увеличением тонкости золы уменьшалась. Следовательно, можно предположить, что чем крупнее фракция золы, тем больше содержится внутренних пор в самих частицах. Это подтверждается еще тем, что несмотря на большие различия в крупности частиц, удельные поверхности ситовых фракций золы, уловленной в циклонах, и золы, полученной в электрофильтрах, определенные по методу абсорбции азота, почти равны. Удельная поверхность, определенная по методу абсорбции азота, не дает в данном случае представления о крупности золы. Удельная же поверхность, определенная по Товарову, не дает такого точного представления о гранулометрическом составе, как распределение

частиц по их размерам. Однако этот метод является быстрым и удобным средством контроля качества фракций летучей золы. Учитывая еще раз простоту метода и его распространенность удельные поверхности, определенные этим методом взяты в дальнейшей работе за основу.

## II Удельный и объемный вес фракций летучей золы

Изменение удельного веса полученных путем воздушной сепарации фракций золы в зависимости от их удельной поверхности изображено на фигуре 3. На фигуре видно, что с уменьшением крупности фракции и увеличением ее удельной поверхности снижается удельный вес золы. Изменение удельного веса фракций обусловлено неоднородностью состава сланца и его селективным разрушением при помоле. Следовательно, более крупные фракции содержат компоненты с более высоким удельным весом, чем мелкие. У рассматриваемых фракций удельный вес менялся в пределах от 2,66 до 2,93. После помола, несмотря на снижение крупности, удельный вес еще значительно изменяется. Фракции летучей золы под-




Фиг. 3. Зависимость удельного веса фракций летучей золы от их удельной поверхности

вергались помолу при одинаковых условиях в лабораторной шаровой мельнице в течение 1,5 часов. Полученные удельные поверхности и удельные веса приведены по группам в таблице 5. В той же таблице показано среднее содержание в группах $CaO_{общ}$, являющейся компонентом тяжелых соединений.

Изменение удельного веса после помола значительнее у более крупных фракций. Среднее увеличение удельного веса у

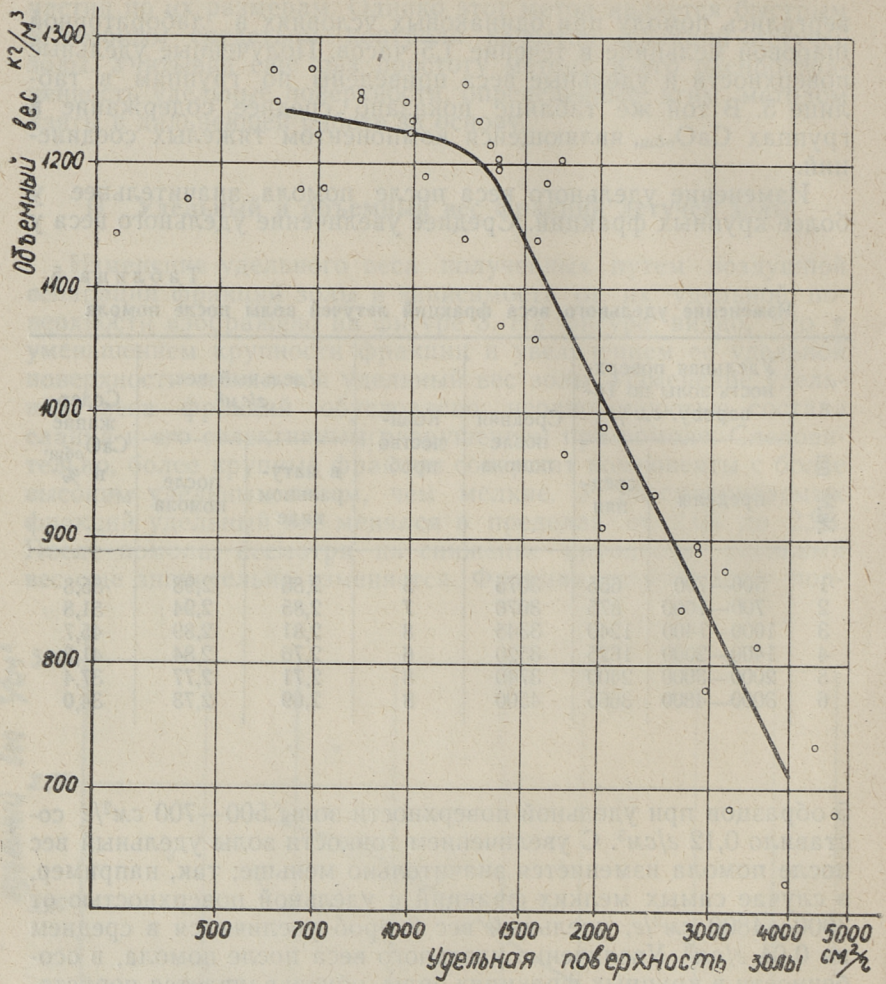
Таблица 5

**Изменение удельного веса фракций летучей золы после помола**

| №№ пп | Удельная поверхность золы по Товарову, $см^2/г$ | | Средняя после помола | Количество проб | Удельный вес, $г/см^3$ | | Содержание $CaO_{общ}$, в % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | пределы | средняя | | | в натуральном виде | после помола | |
| 1 | 500—700 | 655 | 3075 | 5 | 2,86 | 2,98 | 55,8 |
| 2 | 700—1000 | 875 | 3070 | 7 | 2,85 | 2,94 | 51,8 |
| 3 | 1000—1400 | 1240 | 3345 | 8 | 2,81 | 2,89 | 45,7 |
| 4 | 1400—2000 | 1625 | 3520 | 6 | 2,76 | 2,84 | 41,8 |
| 5 | 2000—3000 | 2400 | 3740 | 8 | 2,71 | 2,77 | 37,4 |
| 6 | 3000—4800 | 3665 | 4500 | 8 | 2,69 | 2,73 | 34,0 |

5 образцов при удельной поверхности золы 500—700 $см^2/г$ составило 0,12 $г/см^3$. С увеличением тонкости золы удельный вес после помола изменяется значительно меньше; так, например, в случае самых мелких фракций с удельной поверхностью от 3000—4800 $см^2/г$, удельный вес 8 проб увеличился в среднем на 0,04 $г/см^3$. Увеличение удельного веса после помола, в особенности в крупных фракциях золы, обуславливается пористостью частиц, на что указывает соответствующее увеличение абсорбции азота (см. пункт 1).

Насыпной объемный вес фракций летучей золы определялся при помощи литрового сосуда. Изменение объемного веса фракций золы в зависимости от удельной поверхности показано на фигуре 4. Объемный вес фракций изменяется аналогично их удельному весу. Следовательно, чем мельче фракция летучей золы, тем меньше и объемный вес и наоборот. Максимальный объемный вес был 1275 $кг/м^3$ и минимальный 625 $кг/м^3$. Объемные веса фракций летучей золы после их помола приведены в таблице 6.




Фиг. 4. Зависимость объемного веса фракций летучей золы от их удельной поверхности

При помоле фракций летучей золы их объемный вес изменяется в значительной степени. В большинстве случаев, за исключением только групп самых мелких фракций, объемный вес после помола снижается. Изменение объемного веса наиболее велико у самых крупных фракций. С измельчением фракций разница между объемными весами до и после помола уменьшается, и наконец у группы самых мелких фрак-

Таблица 6

**Изменение объемного веса фракций летучей золы после помола**

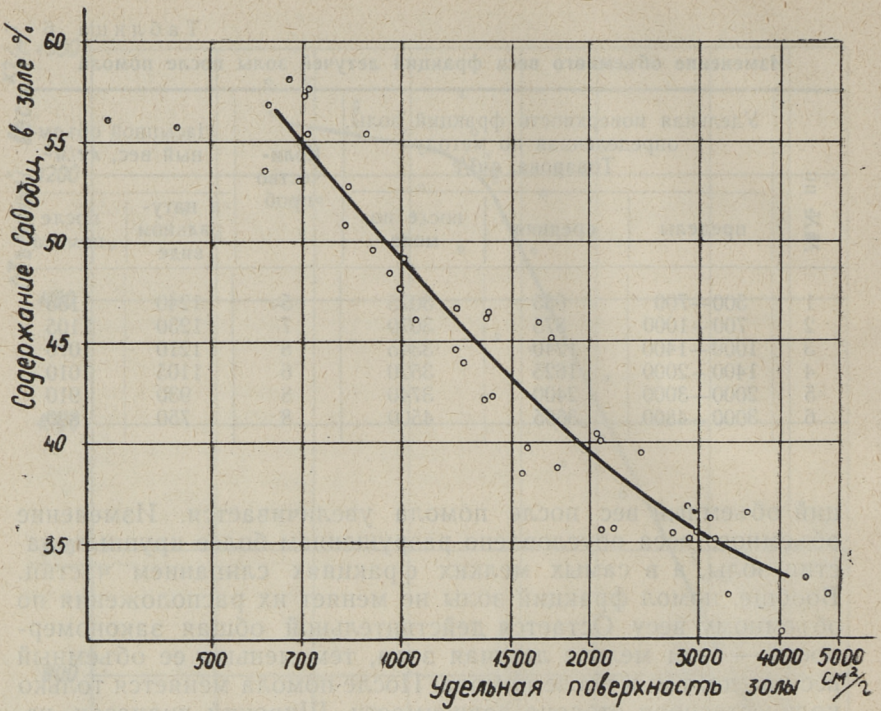
| №№ пп | Удельная поверхность фракций золы, определенная по методу Товарова, $см^2/г$ | | | Количество проб | Насыпной объемный вес, $кг/м^3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | пределы | средняя | после помола | | в натуральном виде | после помола |
| 1 | 500—700 | 655 | 3075 | 5 | 1240 | 1135 |
| 2 | 700—1000 | 875 | 3070 | 7 | 1230 | 1105 |
| 3 | 1000—1400 | 1240 | 3345 | 8 | 1210 | 1070 |
| 4 | 1400—2000 | 1625 | 3520 | 6 | 1105 | 1010 |
| 5 | 2000—3000 | 2400 | 3740 | 8 | 930 | 910 |
| 6 | 3000—4800 | 3665 | 4500 | 8 | 750 | 820 |

ций объемный вес после помола увеличивается. Изменение объемного веса обусловлено разрушением более крупных частиц золы, а в самых мелких фракциях слипанием частиц. Вообще, помол фракций золы не меняет их расположения по объемному весу. Остается действительной общая закономерность — чем мельче летучая зола, тем меньше ее объемный вес как до, так и после помола. После помола меняется только количественная сторона зависимости. Широкий диапазон изменения объемного веса фракций летучей золы при разнице между объемным весом мелких и крупных фракций, доходящей до двух раз, позволяет использовать этот показатель для приблизительной оценки качества золы. Опыты показали, что объемный вес более мелких фракций при хранении увеличивается, однако этот вопрос нуждается еще в уточнении.

## III Содержание CaO и $CaSO_4$ во фракциях летучей золы

В летучей золе, а также ее фракциях больше всего содержится CaO, находящегося как в связанном, так и в свободном виде. Суммарное содержание CaO или $CaO_{общ}$ наибольшее в крупных фракциях, где оно достигало 58,2%, и наименьшее в более мелких фракциях, где оно не превышало 30,5%. Распределение CaO по отдельным фракциям летучей золы изображено на фигуре 5. Видно, что количество $CaO_{общ}$ уменьшается с увеличением удельной поверхности фракций золы почти линейно.

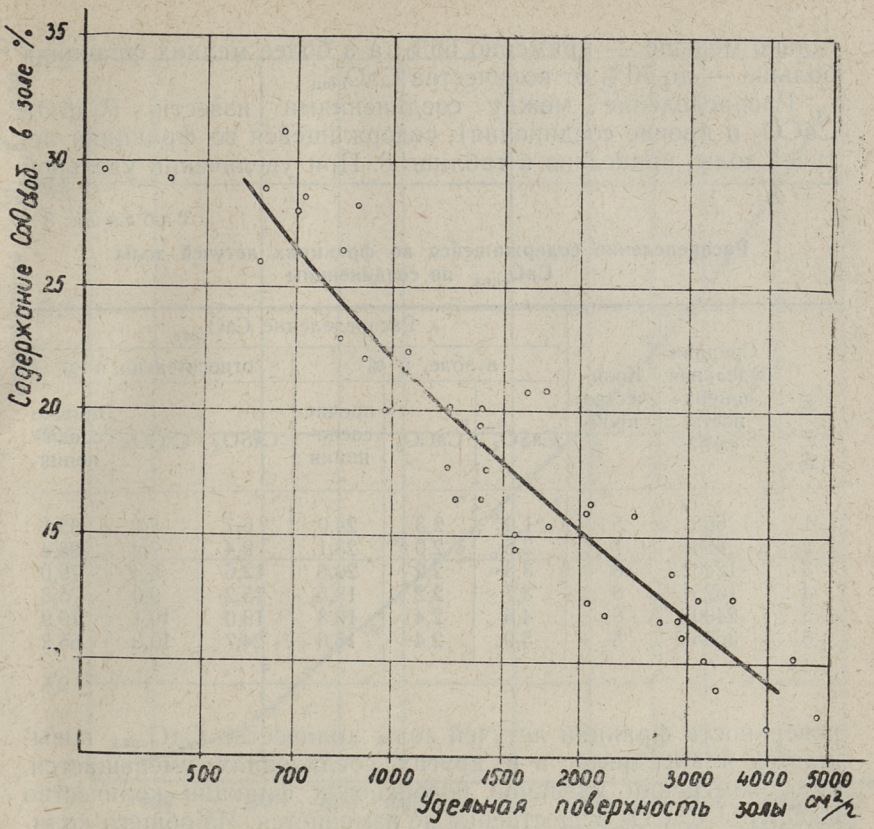
Количество CaO, оставшейся свободной в процессе сгорания сланца, довольно велико и изменяется во фракциях ана-




**Фиг. 5. Зависимость содержания во фракциях летучей золы $CaO_{общ}$ от их удельной поверхности**

логично $CaO_{общ}$. Изменение содержания во фракциях летучей золы $CaO_{своб}$ изображено на фигуре 6. Определение $CaO_{своб}$ проводилось по методу, разработанному Х. Рейспере [4]. Содержание $CaO_{своб}$ в летучей золе XV и XVI котлоагрегатов равнялось соответственно 20,9 и 20,8%. Наибольшее содержание $CaO_{своб}$ в крупной фракции достигало 31,1% и наименьшее в мелкой фракции 7,4%. Количество свободной извести в крупных фракциях достигало 54% от общего содержания извести, а с увеличением тонкости фракции уменьшалось до 24%. Содержание и распределение CaO во фракциях летучей золы показано в таблице 7.

Количество связанной CaO во фракциях летучей золы изменяется вместе с количеством $CaO_{общ}$. Чем больше во фракции содержится $CaO_{общ}$, тем выше и содержание связанной CaO. Однако в крупных фракциях связанной CaO относи-




Фиг. 6. Зависимость содержания во фракциях летучей золы $CaO_{своб}$ от их удельной поверхности

Таблица 7

**Содержание и распределение CaO во фракциях летучей золы**

| №№ пп | Средняя удельная поверхность золы по Товарову, $см^2/г$ | Количество проб | Среднее содержание CaO, в % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | общая | свободная | связанная |
| 1 | 655 | 5 | 55,8 | 27,6 | 28,2 |
| 2 | 875 | 7 | 51,8 | 24,1 | 27,7 |
| 3 | 1240 | 8 | 45,7 | 19,4 | 26,3 |
| 4 | 1625 | 6 | 41,8 | 17,4 | 24,4 |
| 5 | 2400 | 8 | 37,4 | 13,7 | 23,7 |
| 6 | 3665 | 8 | 34,0 | 10,1 | 23,9 |

тельно меньше — примерно 50%, а в более мелких фракциях больше — до 70% от количества $CaO_{общ}$.

Распределение между соединениями извести ($CaSO_4$, $CaCO_3$ и прочие соединения), содержащейся во фракциях летучей золы, приведено в таблице 8. При увеличении удельной

Таблица 8

**Распределение содержащейся во фракциях летучей золы $CaO_{связ}$ по соединениям**

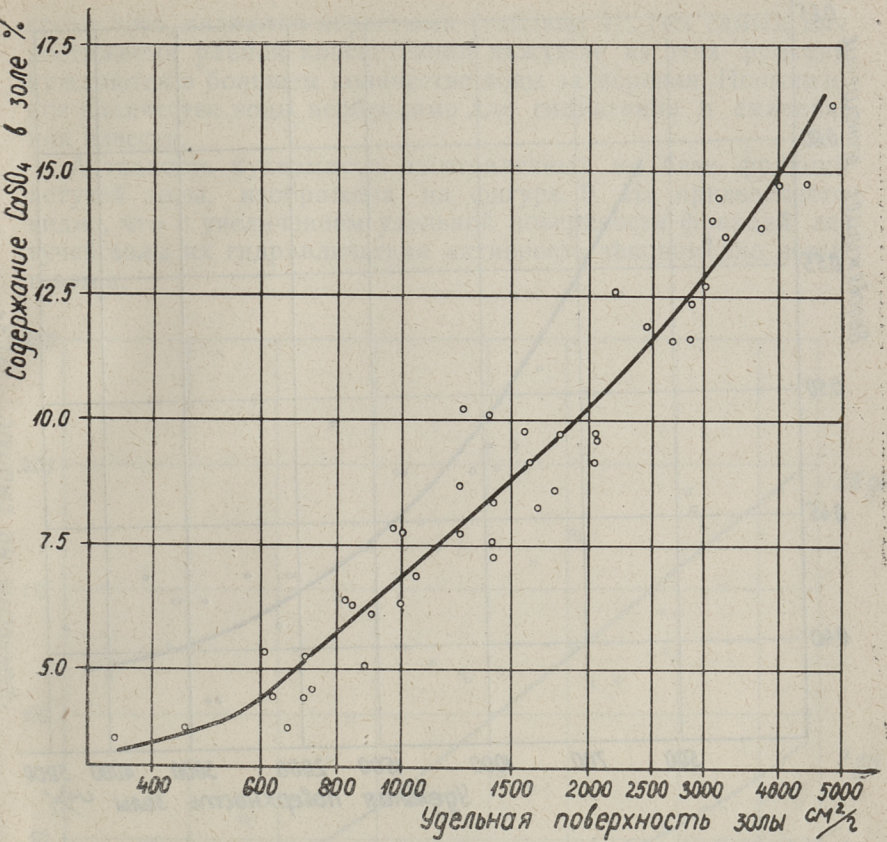
| №№ пп | Средняя удельная поверхность, $см^2/г$ | Количество проб | Распределение $CaO_{связ}$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | в золе, в % | | | относительно, в % | | |
| | | | $CaSO_4$ | $CaCO_3$ | прочие соединения | $CaSO_4$ | $CaCO_3$ | прочие соединения |
| 1 | 655 | 5 | 1,9 | 2,3 | 24,0 | 6,7 | 8,2 | 85,1 |
| 2 | 875 | 7 | 2,6 | 2,0 | 23,1 | 9,4 | 7,2 | 83,4 |
| 3 | 1240 | 8 | 3,3 | 2,2 | 20,8 | 12,6 | 8,4 | 79,0 |
| 4 | 1625 | 6 | 3,7 | 2,2 | 18,5 | 15,2 | 9,0 | 75,8 |
| 5 | 2400 | 8 | 4,5 | 2,4 | 16,8 | 19,0 | 10,1 | 70,9 |
| 6 | 3665 | 8 | 5,9 | 2,4 | 15,6 | 24,7 | 10,0 | 65,2 |

поверхности фракции летучей золы количество $CaO_{связ}$ повышается в ангидрите, а в других соединениях уменьшается. При изменении удельной поверхности фракции количество $CaO_{связ}$ в $CaCO_3$ существенно не изменяется. Из общего количества $CaO_{связ}$ в ангидрите связывается его относительно тем больше, чем больше удельная поверхность данной фракции.

Ангидрит образуется в процессе сжигания сланца в результате реакции между содержащимися в дымовых газах $SO_2$ и частицами свободной извести:

$$CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \overset{700—900^\circ}{\rightleftharpoons} CaSO_4.$$

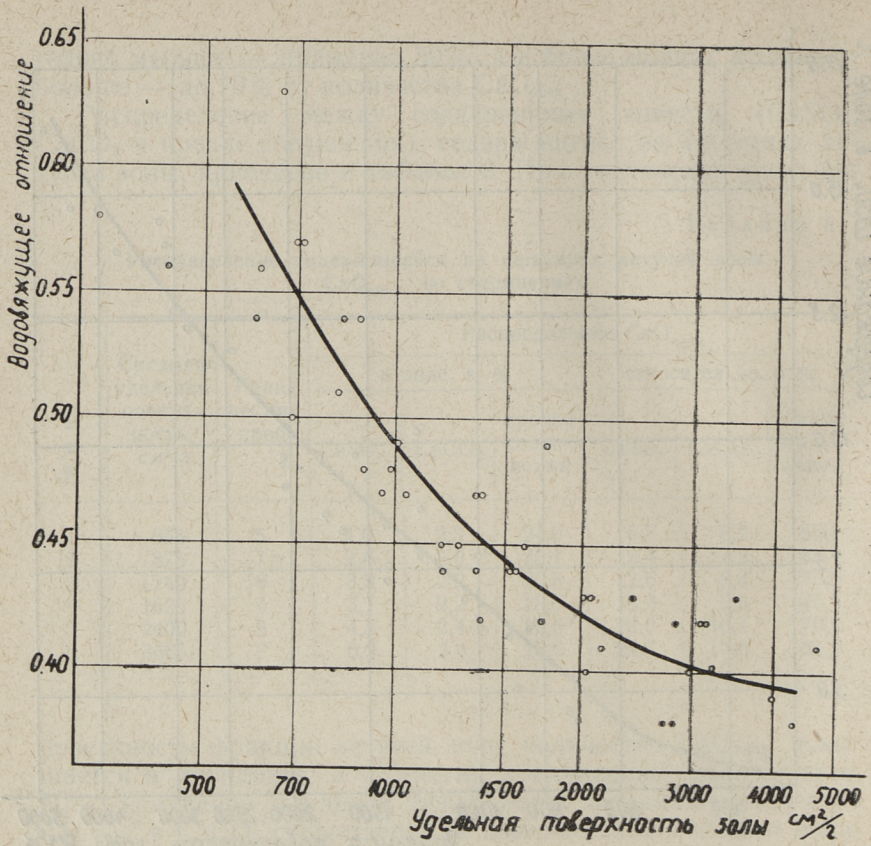
Ангидрит встречается в золе в сильно диспергированном состоянии — в виде тонких пленок на поверхности частиц $CaO_{своб}$ [5]. Об этом свидетельствует и увеличение содержания $CaSO_4$ при увеличении удельной поверхности золы, что представлено в виде графика на фигуре 7.




Фиг. 7. Зависимость содержания во фракциях летучей золы $CaSO_4$ от их удельной поверхности

## IV Водопотребность и гидравлическая активность кукермитовых растворов, изготовленных на базе фракций летучей золы

Путем помола фракций летучей золы при равных условиях в лабораторной шаровой мельнице изготовлялось вяжущее т. н. кукермит. Средние удельные поверхности кукермита, полученного при одинаковых условиях помола, приведены в таблице 5. Гидравлическая активность вяжущего определялась на базе пластичного раствора 1:3 (кукермит : вольский песок). Растворы приготовлялись с одинаковой консистенцией с расплывом конуса на встряхивающем столике в пределах 12,5... 13,5 *см*. Зависимость, полученная при этой величине водовя-

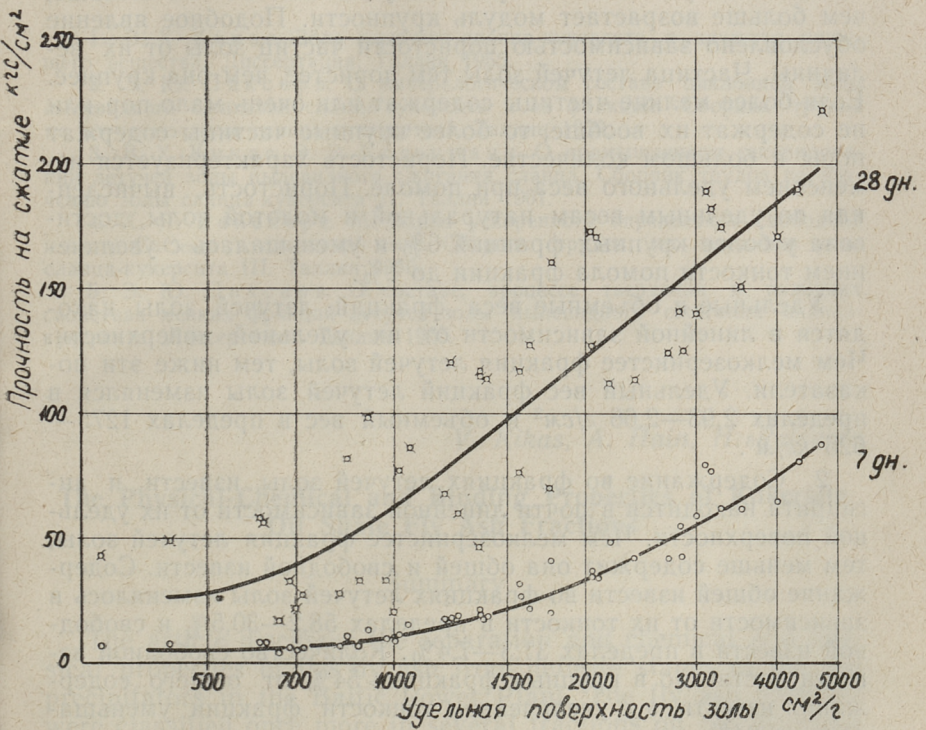



Фиг. 8. Зависимость водопотребности кукермитного раствора, изготовленного из фракций летучей золы, от их удельной поверхности при равной консистенции

жущего фактора от удельной поверхности фракции летучей золы, представлена на фигуре 8. Из приведенной фигуры видно, что увеличение удельной поверхности фракции летучей золы сопровождается уменьшением необходимого водовяжущего фактора. Уменьшение водопотребности кукермита, изготовленного на базе более мелких фракций летучей золы, по всей вероятности, обуславливается подходящей округлой формой частиц золы, которая сравнительно мало портится при помоле, плотностью массы и небольшим содержанием малоактивной $CaO_{своб}$. Крупные фракции летучей золы наоборот содержат большое количество сравнительно активной $CaO_{своб}$ (фиг. 6), зерна золы имеют неправильную форму и

кроме того, являются пористыми (таблица 4). Тем самым для достижения равной консистенции вяжущие из этих фракций нуждаются в большем количестве воды затворения. Повышенное количество воды необходимо для гидратации и смачивания извести.

Активность кукермитов, изготовленных на базе фракций летучей золы, изображена на фигуре 9. Из приведенного видно, что с увеличением удельной поверхности фракций летучей золы их гидравлическая активность закономерно повышается.




Фиг. 9. Зависимость гидравлической активности кукермита, изготовленного из фракций летучей золы, от удельной поверхности

## Выводы

1. Гранулометрический состав, химико-минералогический состав, физическое состояние и гидравлическая активность фракций летучей золы сланца-кукерсита находятся во взаим-

ной связи и между ними действуют определенные взаимозависимости. Величина модуля крупности, при помощи которого характеризуется гранулометрический состав фракций летучей золы, можно достаточно точно охарактеризовать при помощи легко определяемой по методу Товарова величины удельной поверхности. Если удельная поверхность фракции летучей золы превышает 1500 *см²/г*, то между гранулометрическим составом и удельной поверхностью золы действует линейная зависимость. Если же удельная поверхность меньше 1500 *см²/г*, то наблюдается уже не прямолинейная, а криволинейная зависимость и удельная поверхность уменьшается тем меньше, чем больше возрастает модуль крупности. Подобное явление обусловлено зависимостью пористости частиц золы от их величины. Частица летучей золы тем пористее, чем она крупнее. Если более мелкие частицы содержат или очень мало пор или не содержат их вообще, то более крупные частицы содержат поры в большом количестве. Пористость характеризуется изменением удельного веса при помоле. Пористость, вычисленная по удельным весам натуральной и молотой золы, достигала у более крупных фракций 6% и уменьшалась с увеличением тонкости помола фракции до 1%.

Удельные и объемные веса фракций летучей золы находятся в линейной зависимости от их удельной поверхности. Чем мелкозернистее фракция летучей золы, тем ниже эти показатели. Удельный вес фракций летучей золы изменялся в пределах 2,93—2,66 *г/см³* и объемный вес в пределах 1275—625 *кг/м³*.

2. Содержание во фракциях летучей золы извести и ангидрита находится в почти линейной зависимости от их удельной поверхности. Чем мелкозернистее фракция летучей золы, тем меньше содержит она общей и свободной извести. Содержание общей извести во фракциях летучей золы изменялось в зависимости от их тонкости в пределах 58,2—30,5% и свободной извести в пределах 31,3—7,4%. Количество свободной извести достигало в крупных фракциях 54% от общего содержания извести, а с увеличением тонкости фракции уменьшалось до 24%.

С увеличением удельной поверхности фракции летучей золы увеличивается содержание ангидрита. Содержание во фракциях ангидрита изменялось в пределах 3,6—16,3%. Содержание $CaO_{связ}$ в ангидрите от общего содержания извести составляет в крупных фракциях 6%, а в более мелких фракциях возрастает до 53%.

3. Водопотребность кукермитного раствора, изготовленного на базе фракций летучей золы, тем меньше, чем более

мелкая фракция использовалась для изготовления кукермита. Водовяжущий фактор, который возрастал в случае более крупных фракций до 0,63, снижался с увеличением удельной поверхности до 0,38. С увеличением удельной поверхности фракции повышается и ее гидравлическая активность. Минимальная прочность на сжатие более крупных фракций в возрасте 28 дней равнялась 17 *кгс/см*$^2$ и возрастала с увеличением удельной поверхности фракции до 221 *кгс/см*$^2$.

## ЛИТЕРАТУРА


1. В. Х. Кикас. Зола горючего сланца-кукерсита в качестве вяжущего вещества. Диссертация. Таллин 1955.
2. Э. Ю. Пиксарв. О минералогическом составе циклонной золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита и ее фракций. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита I. Таллин 1959.
3. В. Х. Кикас, Э. Э. Когерманн. О промышленном сепарировании летучей золы пылевидного сжигания сланца. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита II. Таллин 1961.
4. Х. Я. Рейспере. Методика ускоренного определения свободной извести $CaO_{своб}$ в сланцевой золе. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита III. Таллин 1966.
5. Э. Ю. Пиксарв. О составе, процессе твердения и вяжущих свойствах мелких фракций летучей золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита. Диссертация. Таллин 1965.



*V. Kikas, A. Hain, H. Reispere*


## The Physical-Chemical and Binding Properties of Kukersite Oil Shale Fly Ash Fractions

### Summary


The article discusses the separation and chemical and physical properties of the fly ash from definite stages of the ash precipitators in the Baltic Power Plant. The fly ash particles were classified once more in several fractions on the air separator in the laboratory. Granulometric composition, specific surface, specific weight, volume-weight, content of CaO and $CaSO_4$, and alternations of activity were based on investigations of the particles and fractions of the fly ashes obtained. The legitimacies between the fineness of the fly ash particles and physical-chemical properties as well as activities have been stated.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21. : 666.9.015.4 : 54.001.5

*В. Х. Кикас, Э. Ю. Пиксарв*

# О ГИДРАТАЦИИ МЕЛЬЧАЙШИХ ФРАКЦИЙ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

В настоящей статье приводятся результаты исследования процессов гидратации мельчайших фракций летучей золы, образующейся при пылевидном сжигании сланца-кукерсита. Исследовавшиеся фракции летучей золы улавливаются в электрофильтрах после того, как частицы больше 30 *мк* удалены в механических золоуловителях. Химический состав и вяжущие свойства мельчайшей фракции в значительной степени отличаются от соответствующих показателей более крупных фракций летучей золы.

Исследования проводились с помощью термографических и химических методов, а также путем определения динамической потери в весе гидратированных проб.

## 1. Твердение теста из мельчайшей фракции летучей золы

### 1. Использованная зола.

Для исследования хода твердения были взяты 3 мельчайших фракции, имевшие большие различия в химическом составе, физических и вяжущих свойствах. Характеристика золы приведена в таблицах 1 и 2. Из данных таблицы 1 видно, что зола электрофильтров Прибалтийской ГРЭС отличается от крупной и мелкой фракции летучей золы, в основном, высоким содержанием $SO_3$. Кроме того, она содержит еще некоторое количество $SO_2$, образовавшегося при горении топлива в частично восстановительной среде. Содержание хлоридов в мельчайших фракциях примерно в два раза превышает содержание их в мелкой фракции летучей золы. Кроме того, в мельчайшей фракции наблюдается повышенное содержание щелочных окислов. Содержание свободной извести в золе, улавливаемой в электрофильтрах, колеблется в довольно ши-

Таблица 1

**Химический состав летучей золы Прибалтийской ГРЭС**

| Наименование составной части | Мельчайшая фракция | | | Мелкая фракция | Крупная фракция |
|---|---|---|---|---|---|
| | Е-1 | Е-2 | Е-3 | | |
| | Содержание компонентов, в % | | | | |
| $SiO_2$ раств. | 11,93 | 11,71 | 10,75 | 13,06 | 12,60 |
| $SiO_2$ нераств. | 23,38 | 20,94 | 20,91 | 23,10 | 13,70 |
| $Al_2O_3$ раств. | 7,59 | 7,52 | 7,41 | 7,60 | 6,61 |
| $Al_2O_3$ нераств. | 2,99 | 2,61 | 2,66 | 2,59 | 2,12 |
| $Fe_2O_3$ раств. | 2,69 | 2,50 | 2,37 | 3,22 | 3,81 |
| $Fe_2O_3$ нераств. | 1,69 | 1,39 | 1,55 | 1,20 | 1,00 |
| CaO раств. | 27,90 | 30,20 | 34,20 | 31,69 | 48,45 |
| CaO нераств. | 1,28 | 1,00 | 1,27 | 1,15 | 1,09 |
| MgO раств. | 3,04 | 2,92 | 3,27 | 3,99 | 3,30 |
| MgO нераств. | 0,24 | 0,16 | 0,21 | 0,30 | 0,44 |
| $K_2O$ | 5,63 | 5,32 | 4,52 | 4,92 | 1,75 |
| $Na_2O$ | 0,26 | 0,15 | 0,27 | 0,14 | 0,08 |
| $CO_2$ | 1,14 | 1,22 | 1,17 | 2,20 | 1,70 |
| Cl | 0,65 | 0,70 | 0,60 | 0,30 | 0,27 |
| $SO_3$ | 8,28 | 10,60 | 8,10 | 4,29 | 2,52 |
| $SO_2$ | 0,70 | 0,57 | 0,28 | — | — |
| $CaO_{своб}$ | 6,60 | 8,10 | 12,40 | 11,00 | 24,45 |
| $H_2O$ | 0,10 | — | — | — | — |

роких пределах (6—13%). Заслуживает внимания большая дисперсность мельчайшей фракции, удельная поверхность которой (по Товарову) в данных пробах находилась в пределах 3220—3450 *см²/г* (таблица 2).

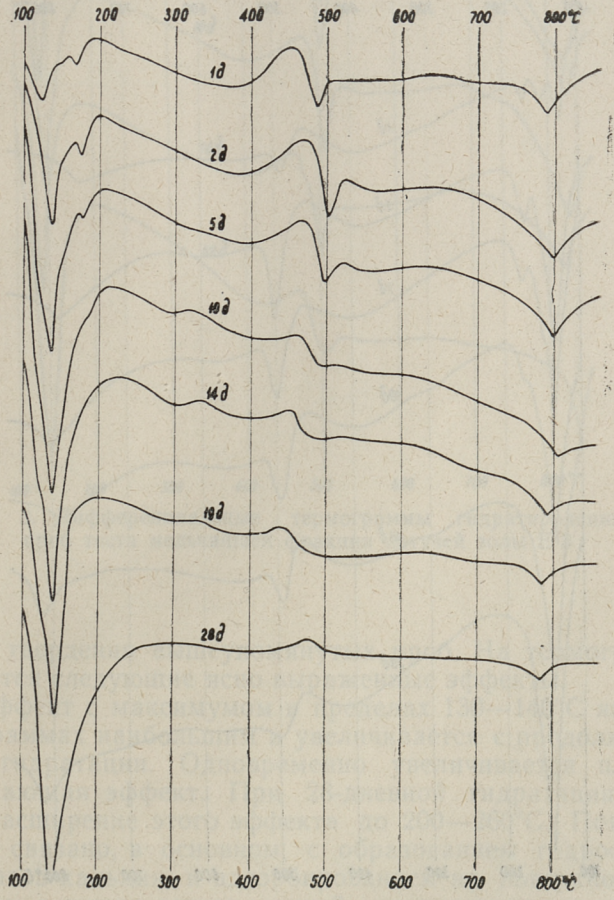
Таблица 2

**Показатели прочности при сжатии пластичных растворов (1:3), изготовленных из мельчайшей фракции**

| Обозначение золы электрофильтров | Удельная поверхность, *см²/г* | Прочность при сжатии, в *кгс/см²* | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Образцы твердели (дней) | | | | | | |
| | | во влажном воздухе | | | | в воде до 28 дн. возраста начиная с | | |
| | | 3 | 7 | 14 | 28 | 3 | 5 | 9 |
| Е-1 | 3310 | 31 | 55 | 106 | 194 | 91 | 156 | 144 |
| Е-2 | 3220 | 32 | 53 | 84 | 148 | 48 | 89 | 126 |
| Е-3 | 3450 | 42 | 64 | 105 | 163 | 72 | 121 | 158 |

## 2. Исследование процесса твердения теста из мельчайшей фракции при помощи термического анализа

Дифференциальному термическому анализу подвергалось тесто, изготовленное из мельчайшей фракции, данные о которой приведены в таблице 1. Для этой цели из соответствующей пробы золы изготовлялось с водой (вода:зола = 0,4) тесто, которое хранилось при 20°С без доступа $CO_2$. В установленное время пробы измельчались и высушивались при 25°С и 25 *мм рт. ст.* Сушением при пониженном давлении достигалось резкое прекращение гидратации проб. По данным Г. Ю. Любимовой [1] при давлении в 25 *мм рт. ст.* и указанной темпе-

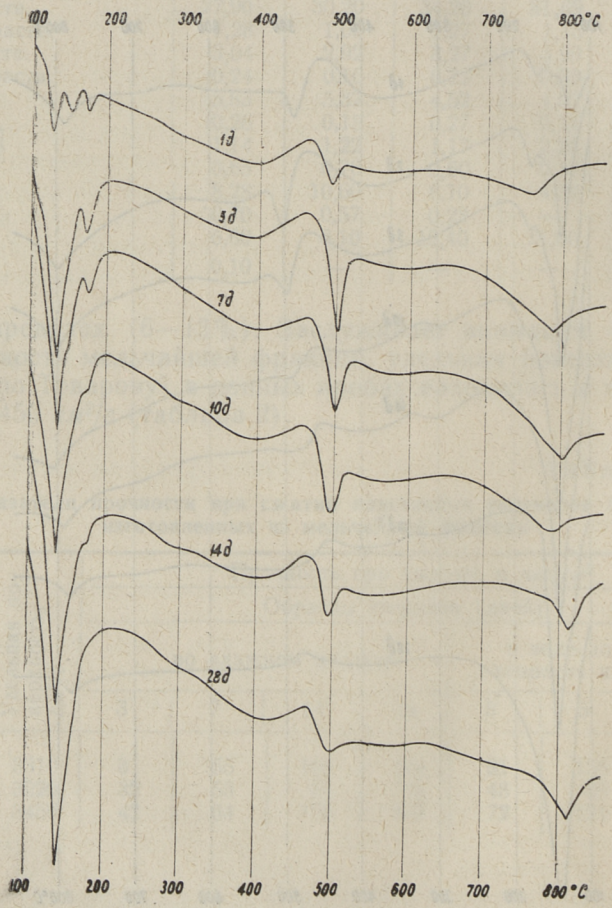



Фиг. 1. Дифференциальные термограммы гидратированных проб теста мельчайшей фракции летучей золы Е-1

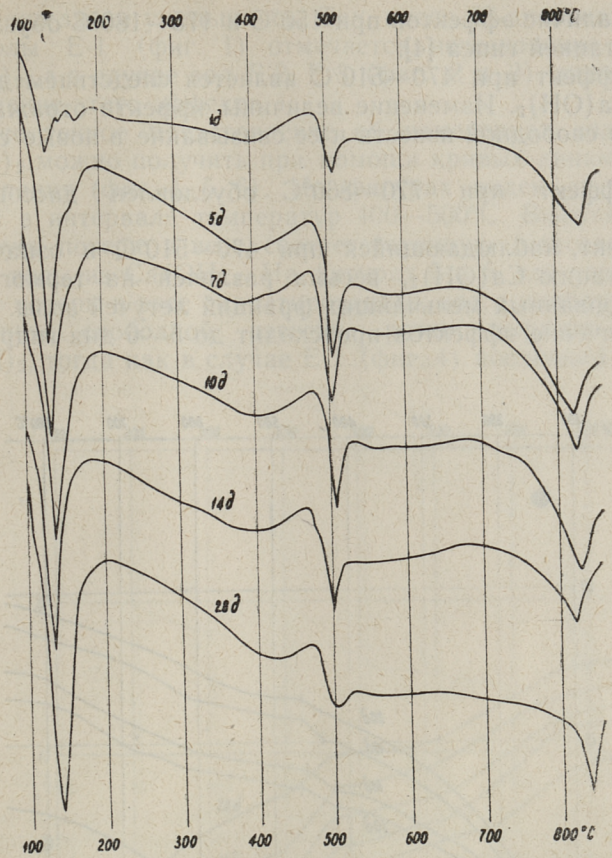
ратуре еще не должно происходить заметного разложения сульфоалюминатов.

В качестве инертного материала (эталона) применялся прокаленный $Al_2O_3$. Навески пробы и эталона равнялись 1,00 *г*. Температура тигельной печи повышалась со скоростью 6—7°С в минуту. Одновременно дифференциальными термограммами определяли зависимость потери в весе гидратированных проб от температуры путем их динамического взвешивания.

На фигурах 1, 2, 3 приведены дифференциальные термо-




Фиг. 2. Дифференциальные термограммы гидратированных проб теста мельчайшей фракции летучей золы Е-2




Фиг. 3. Дифференциальные термограммы гидратированных проб теста мельчайшей фракции летучей золы Е-3

граммы твердения вышеупомянутых проб. На термограммах отмечаются следующие ясно выраженные эффекты.

1. Эффект с максимумом в пределах 130—140°С является на диаграммах наибольшим и увеличивается с продолжительностью гидратации. Одновременно увеличивается площадь изображающая эффект. При 28-дневной гидратации отмечается расширение этого эффекта до 200—260°С. Появление эффекта связано, в основном, с образованием гидросульфоалюминатов кальция, и адсорбированием на поверхности гелей воды, а также дегидратацией низкоосновных гидросиликатов кальция [2, 3].

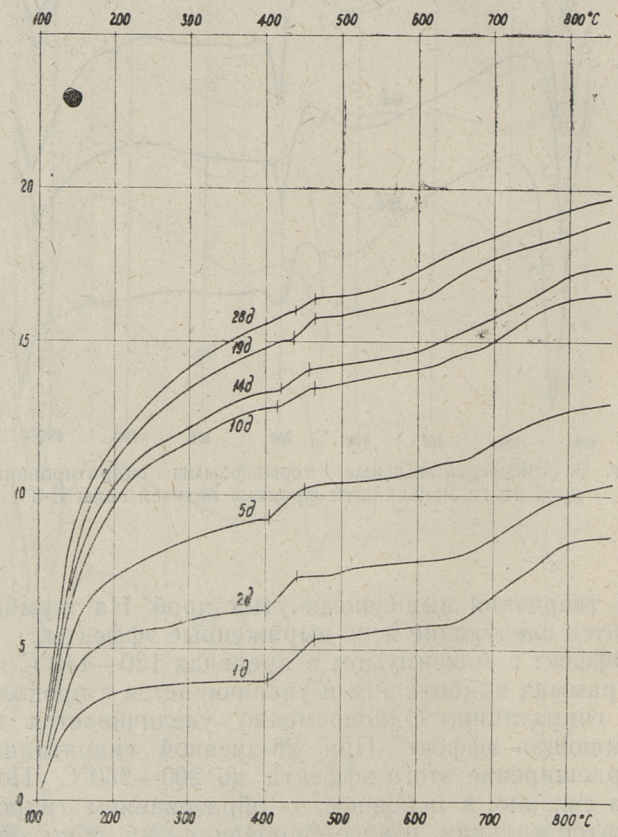
2. Наличие эффектов при 150°С и 175—180°С обусловлено дегидратацией гипса [4].

3. Эффект при 470—510°С является следствием дегидратации $Ca(OH)_2$. Изменение величины эффекта отражает гидратацию свободной извести и ее связывание в новые соединения.

4. Эффект при 770—860°С обусловлен диссоциацией $CaCO_3$.

Эффект, наблюдающийся при 470—510°С и означающий дегидратацию $Ca(OH)_2$, весьма различен на термограммах гидратированных мельчайших фракций летучей золы.

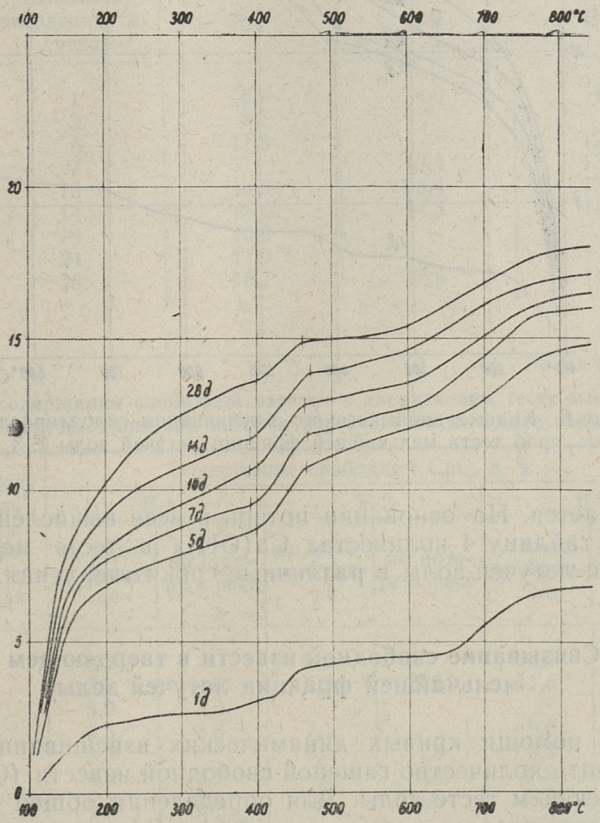
Увеличение эффектов происходит до 5—6 дня гидратации,



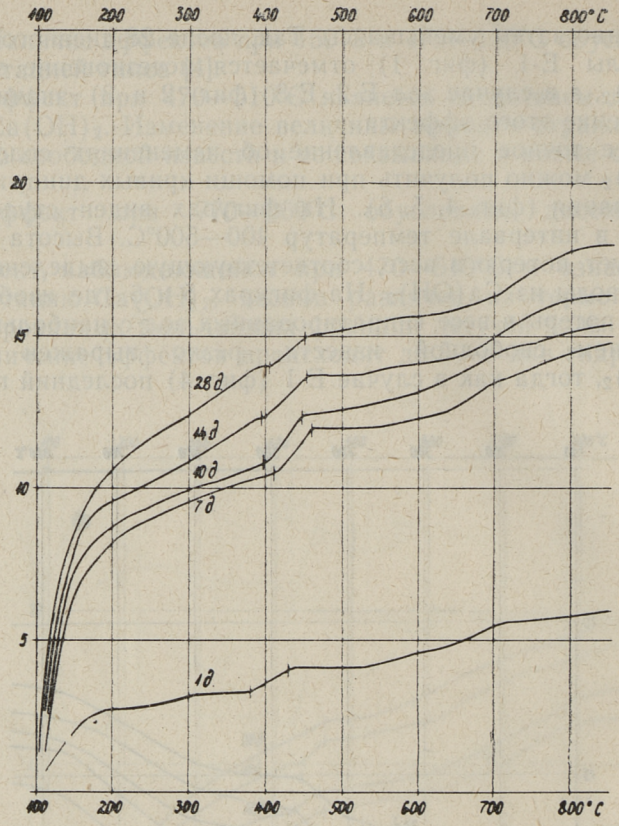

Фиг. 4. Кривые динамического взвешивания гидратированных проб теста мельчайшей фракции летучей золы Е-1

постепенно затем уменьшаясь. Так, после 28-дневного твердения золы Е-1 (фиг. 1) отмечается исчезновение эффекта $Ca(OH)_2$, а в случае зол Е-2, Е-3 (фиг. 2 и 3) значительное уменьшение этого эффекта.

Более точное представление об изменениях содержания $Ca(OH)_2$ можно получить при помощи кривых динамического взвешивания (фиг. 4, 5, 6). На фигурах виден ступенчатый подъем в интервале температур 400—500°С. Высота ступени фиксирует потерю в весе, соответствующую выделению связанной воды из $Ca(OH)_2$. На фигурах 5 и 6, где изображены кривые потерь в весе гидратированных зол с наибольшим содержанием свободной извести, резко выражен эффект $Ca(OH)_2$, тогда как в случае Е-1 (фиг. 4) последний почти не




Фиг. 5. Кривые динамического взвешивания гидратированных проб теста мельчайшей фракции летучей золы Е-2




Фиг. 6. Кривые динамического взвешивания гидратированных проб теста мельчайшей фракции летучей золы Е-3

наблюдается. На основании потерь в весе вычислены и сведены в таблицу 4 количества $Ca(OH)_2$ в тесте мельчайшей фракции летучей золы в различные сроки твердения.

### 3. Связывание свободной извести в твердеющем тесте мельчайшей фракции летучей золы

При помощи кривых динамических взвешиваний можно определить количество гашеной свободной извести ($Ca(OH)_2$) в твердеющем тесте золы. Для определения общей несвязанной извести использовался метод Франке (растворитель-смесь ацетоуксусного эфира и изобутилового спирта), так как обыч-

ный глицератный раствор разлагает гидросульфоалюминаты кальция [5, 6, 7]. Значения содержания свободной извести в твердеющем тесте мельчайшей фракции летучей золы, определенные методом Франке, приведены в таблице 4. Результаты пересчитаны на сухое исходное вещество. Данные о содержании связанной воды в гидратированных пробах приведены в таблице 3.

Как видно из данных таблицы 4, значения содержания свободной извести, определенные по методу Франке, умень-

Таблица 3

**Содержание связанной воды в твердеющем (20°С) тесте мельчайшей фракции летучей золы**

| №№ пп | Продолжительность твердения, в сутках | Содержание связанной воды, в % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Е-1 | Е-2 | Е-3 |
| 1 | 1 | 6,0 | 4,6 | 4,7 |
| 2 | 2 | 8,1 | | |
| 3 | 5 | 11,3 | | 12,4 |
| 4 | 7 | | 12,4 | 13,0 |
| 5 | 10 | 14,8 | 13,4 | 13,6 |
| 6 | 14 | 15,6 | 14,3 | 15,5 |
| 7 | 19 | 16,8 | | |
| 8 | 24 | 17,9 | | |
| 9 | 28 | 18,7 | 16,6 | 16,6 |

Таблица 4

**Изменение содержания свободной извести в твердеющем тесте мельчайшей фракции летучей золы при 20°С (в пересчете на исходное вещество)**

| №№ пп | Продолжительность твердения, в сутках | Содержание свободной CaO, в % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Е-1 | | Е-2 | | Е-3 | |
| | | по методу Франке | по потере в весе | по методу Франке | по потере в весе | по методу Франке | по потере в весе |
| 1 | 0 | 6,6 | — | 8,1 | — | 12,4 | |
| 2 | 1 | 5,5 | 4,0 | 7,9 | 2,5 | 11,5 | 3,3 |
| 3 | 2 | 5,2 | 4,0 | | | | |
| 4 | 5 | 4,5 | 3,3 | 7,1 | | 9,6 | 8,2 |
| 5 | 7 | 3,9 | | 6,5 | 4,8 | 9,1 | 8,9 |
| 6 | 10 | 3,2 | 2,9 | 6,4 | 6,1 | 8,2 | 7,9 |
| 7 | 14 | 2,8 | 2,6 | 5,1 | 4,8 | 7,7 | 7,7 |
| 8 | 19 | 2,5 | 2,3 | | | | |
| 9 | 28 | 1,6 | 1,2 | 4,2 | 3,9 | 5,5 | 5,6 |

шаются с увеличением продолжительности срока твердения. После гидратации, продолжавшейся 28 дней, остается примерно 24—52% от первоначального содержания свободной извести. При определении содержания свободной извести по потере в весе фактически определяется содержание гашеной свободной извести. Содержания гашеной свободной извести в мельчайшей фракции летучей золы Е-2 и Е-3 после однодневной гидратации равны соответственно 31 и 27% от общего содержания свободной извести. Далее до 7—10 дней твердения происходит увеличение содержания $Ca(OH)_2$, а затем неуклонное медленное уменьшение. Содержания свободной извести в тесте мельчайшей фракции Е-3, определенные примерно на четырнадцатый день по потере в весе и по методу Франке, практически равны между собой, в случае же золы Е-1 и Е-2 $Ca(OH)_2$, определенные по потере в весе, примерно на 0,2—0,3% меньше. Эта разинца сохраняется до 28-дневного возраста. Таким образом, начиная с 10—14 дня твердения содержание общей свободной извести и гашеной свободной извести практически равны. Следовательно, для полного гашения свободной извести мельчайшей фракции летучей золы в условиях твердения раствора при 20°С потребовалось примерно 10—14 дней. Гашение и связывание свободной извести в тесте из золы Е-1 протекает несколько иначе, чем в случае золы Е-2 и Е-3. Содержание гашеной свободной извести, определенное по потере в весе, уже после однодневного твердения составляет 72% от общего содержания свободной извести. Начиная со второго дня твердения происходит неуклонное уменьшение содержания гашеной свободной извести. На 28-й день твердения эффект гашеной свободной извести на термограмме исчезает и ступень $Ca(OH)_2$ на кривой потери в весе очень мала. Одновременно, содержание свободной извести, определенное по методу Франке, составляет 1,6%. Разница, по всей вероятности, обусловлена не разностью в содержаниях $Ca(OH)_2$ и $CaO_{своб}$, а неточностью методов определения. На кривых потерь в весе, в случае небольших содержаний гашеной свободной извести, подъем ступени уменьшается, сливаясь с подъемом, обусловленным другими дегидратируемыми минералами. Поэтому, в случае незначительных количеств $Ca(OH)_2$, определение последней затруднительно.

## 4. Связывание гипса в твердеющем тесте мельчайшей фракции летучей золы

Вторым существенным фактором в процессе твердения теста мельчайшей фракции летучей золы является связывание гипса. Гипс содержится в названной золе в виде нерастворимого ангидрита и образовался примерно при 800—875°С [8]. Гипс связывается в ходе твердения вместе со свободной известью и алюминатной, — ферритной частью золы в гидросульфоалюминаты, — ферриты кальция.

Ход связывания гипса в твердеющем тесте мельчайших фракций летучей золы исследовался по методике, разработанной Гудовичем [9]. Результаты исследований приведены в таблице 5.

Таблица 5

**Связывание гипса в твердеющем тесте мельчайшей фракции летучей золы при 20°С (в пересчете на исходное вещество)**

| № № пп | Продолжительность твердения, в сутках | Содержание несвязанного гипса, в % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Е-1 | Е-2 | Е-3 |
| 1 | 0 | 14,06 | 18,03 | 13,77 |
| 2 | 1 | 7,62 | 6,23 | 5,65 |
| 3 | 2 | 8,05 | | |
| 4 | 5 | | 10,60 | 5,90 |
| 5 | 7 | 6,77 | 9 60 | 5,50 |
| 6 | 10 | 5,35 | 9,03 | 4,37 |
| 7 | 14 | 4,76 | 8,68 | 3,54 |
| 8 | 19 | 3,60 | | |
| 9 | 28 | 2,61 | 6,77 | 3,07 |

Как видно из данных, приведенных в таблице 5, содержание несвязанного гипса уменьшается в тесте мельчайшей фракции летучей золы с увеличением продолжительности твердения. В начальном периоде твердения (от 2—5 дней) отмечается некоторое увеличение несвязанного гипса, что вызвано, в основном, медленной гидратацией и растворимостью ангидрита, а также окислением $SO_2$ и $SO_3$.

Упомянутое явление особенно заметно в случае мельчайшей фракции летучей золы с высоким содержанием $SO_3$ и $SO_2$. По всей вероятности, в условиях твердения теста ангидрит гидратируется вначале быстрее, чем происходит связывание гипса в гидросульфоалюминаты кальция. Образование последнего ограничивается медленной гидратацией соединений алюминия и железа из стекловидной фазы. Лишь после трех-

пятидневного твердения начинает уменьшаться содержание несвязанного гипса, указывая, по всей вероятности, на то, что основная часть ангидрита мельчайшей фракции летучей золы растворяется за этот период.

Общее количество связанного гипса в тесте мельчайшей фракции летучей золы после 28-дневного твердения доходит до 8,7—11,5%. Количество гипса, оставшегося несвязанным, находится в зависимости от первоначального содержания гипса в пределах 2,6—6,8%.

## II Гидратация мельчайшей фракции летучей золы в воде

### 1. Исходные вещества и методика опытов

Если исследования процессов твердения, описание которых дано выше, проводились с тестом из золы электрофильтров, то ниже рассматривается гидратация мельчайшей фракции летучей золы в большем количестве воды.

Для проведения опытов гидратации золы в виде зольной суспензии была выбрана зола с возможно более различными химическими, физическими и механическими свойствами. Из зол, использованных при исследовании теста мельчайшей фракции летучей золы, взяли две — Е-1 и Е-3. Характерные химические показатели анализированной золы приведены в таблице 6.

Таблица 6

**Химические и физические показатели мельчайшей фракции летучей золы**

| №№ пп | Зола | Удельная поверхность, $см^2/г$ | Содержание, в % | | | Прочность пластического раствора на сжатие в возрасте 28 дней, в $кг/см^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $CaO_{своб}$ | $SO_3$ | $SO_2$ | |
| 1 | Е-1 | 3310 | 6,60 | 8,28 | 0,70 | 194 |
| 2 | Е-3 | 3450 | 12,40 | 8,10 | 0,28 | 163 |
| 3 | Е-4 | 3200 | 8,40 | 6,04 | 1,38 | 180 |
| 4 | Е-5 | 3210 | 10,02 | 7,74 | 0,50 | 170 |
| 5 | Е-6 | 3240 | 9,01 | 9,23 | 0,42 | 165 |
| 6 | Е-7 | 3280 | 8,30 | 9,75 | — | 170 |
| 7 | Е-8 | 3340 | 9,41 | 8,67 | 0,37 | 178 |

Опыты по гидратации проводились по следующей методике.

В сухие герметически закупориваемые мензурки, предварительно обработанные во избежание растворения щелочных

окислов стекла насыщенным раствором $Ca(OH)_2$, помещались навески золы в количестве 2,000 *г*. В мензурки добавлялось 100,00 *мл* дистиллированной воды, затем они закрывались и тщательно взбалтывались. Соотношение воды и золы было выбрано таким, чтобы при обычном содержании в мельчайшей фракции летучей золы свободной извести, получался в отношении извести насыщенный раствор. Закрытые мензурки хранились при 20°С и один раз в сутки взбалтывались. В определенное время гидратации одна из мензурок открывалась и из нее пипетировалось 50 *мл* прозрачного раствора, в котором определялись щелочность, содержание общей CaO и $SO_3$.

Результаты анализов приведены в таблице 7.

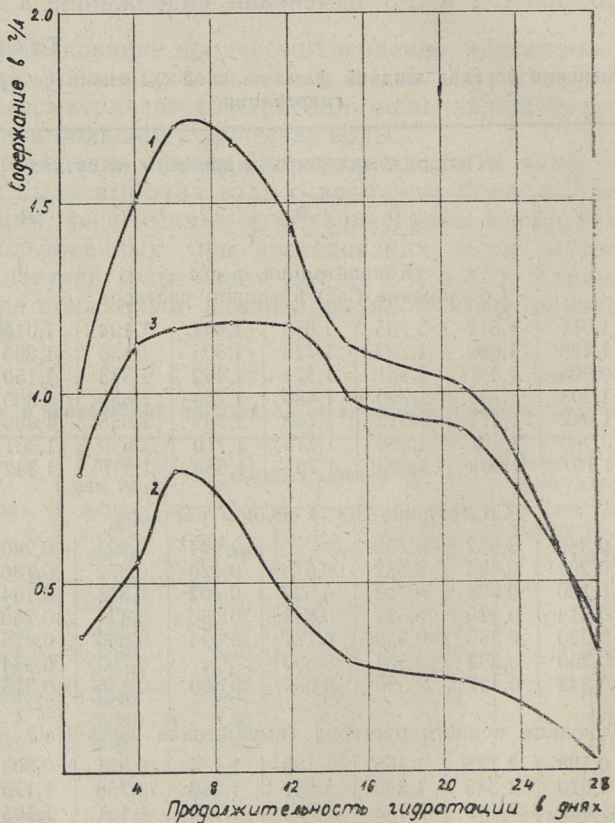
На основании данных анализа на фигурах 7 и 8 изображены для зол Е-1 и Е-3 изменения содержания в растворе

Таблица 7

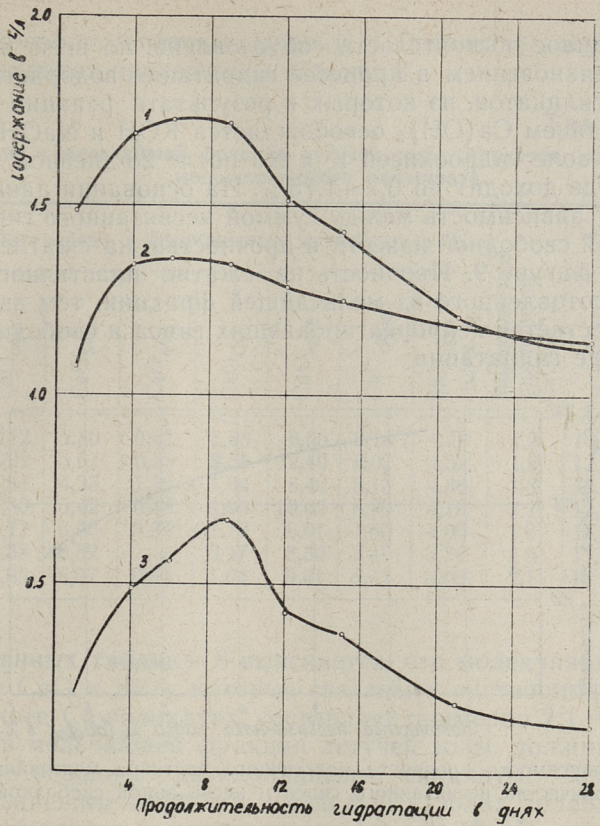
**Об изменении состава жидкой фазы зольной суспензии со временем гидратации**

| Обозначение золы | Продолжительность гидратации, в сутках | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 4 | 6 | 9 | 12 | 15 | 21 | 28 |
| | Концентрация, в *г/л* | | | | | | | |
| | Содержание CaO в водном растворе | | | | | | | |
| Е-1 | 1,011 | 1,512 | 1,705 | 1,652 | 1,441 | 1,124 | 1,015 | 0,322 |
| Е-3 | 1,438 | 1,689 | 1,725 | 1,718 | 1,505 | 1,430 | 1,205 | 1,120 |
| Е-4 | 0,905 | 1,361 | 1,561 | 1,571 | 1,462 | 1.355 | 1,150 | 0,924 |
| Е-5 | 1,208 | 1,700 | 1,790 | 1.839 | 1.754 | 1,630 | 1,360 | 1,090 |
| Е-6 | 1,042 | 1,411 | 1,612 | 1.763 | 1,755 | 1.635 | 1,400 | 1,080 |
| Е-7 | 0,980 | 1,391 | 1,592 | 1,715 | 1,710 | 1,680 | 1,331 | 0,970 |
| Е-8 | 1,107 | 1,508 | 1,620 | 1,736 | 1,653 | 1,510 | 1,342 | 1,010 |
| | Содержание $SO_3$ в водном растворе | | | | | | | |
| Е-1 | 0,360 | 0,552 | 0,792 | | 0,444 | 0,294 | 0,240 | 0,028 |
| Е-3 | 0,201 | 0,485 | 0,552 | 0,676 | 0,420 | 0,372 | 0,136 | 0,128 |
| Е-4 | 0,160 | 0,308 | 0,512 | 0,522 | 0,402 | 0,311 | 0,164 | 0,022 |
| Е-5 | 0,214 | 0,520 | 0,621 | 0,645 | 0,536 | 0,424 | 0,240 | 0,118 |
| Е-6 | 0,220 | 0,385 | 0,560 | 0,777 | 0,694 | 0,650 | 0,416 | 0,140 |
| Е-7 | 0,200 | 0,392 | 0,624 | 0,800 | | 0,702 | 0,434 | 0,125 |
| Е-8 | 0,248 | 0,427 | 0,556 | 0,664 | 0,600 | 0,446 | 0,316 | 0,065 |
| | Щелочность водного раствора (выраженная через CaO *г/л*) | | | | | | | |
| Е-1 | 0,788 | 1,128 | 1,165 | 1,180 | 1,174 | 0,981 | 0,905 | 0,386 |
| Е-3 | 1,070 | 1,345 | 1,350 | 1,341 | 1,280 | 1,250 | 1,175 | 1,141 |
| Е-4 | 1,041 | 1,140 | 1,192 | 1,205 | 1,170 | 1,151 | 1,105 | 0,989 |
| Е-5 | 1,045 | 1,215 | 1,265 | 1.285 | 1,280 | 1,236 | 1,115 | 1,042 |
| Е-6 | 0,891 | 1,140 | 1,222 | 1,241 | 1,228 | 1,195 | 1,111 | 1,001 |
| Е-7 | 0,840 | 1,120 | 1,162 | 1,192 | 1,160 | 1,127 | 1,065 | 0,957 |
| Е-8 | 0,930 | 1,207 | 1,250 | 1,272 | 1,243 | 1,210 | 1,137 | 0,980 |

CaO, $SO_3$ и щелочности, в зависимости от продолжительности гидратации. Кривая, изображающая содержание в жидкой фазе CaO, достигает своего максимума на 6—8 день гидратации. В более поздние сроки гидратации содержание CaO быстро понижается. Кривая *2* изображает изменение содержания $SO_3$ в растворе в течение гидратации. Своего максимума кривая достигает также на 6—9 день гидратации. Следовательно, до шестого-девятого дня скорость растворения ангидрита превышала скорость его связывания в гидросульфоалюминаты кальция. Лишь после растворения основной части ангидрита отмечается быстрое связывание гипса. По прошествии 28 дней содержание $SO_3$ в жидкой фазе составляет соответственно 0,028 и 0,128 *г/л*. Таким образом это количество приблизи-




Фиг. 7. Изменение состава жидкой фазы зольной (Е-1) суспензии увеличением продолжительности гидратации.
*1* — Cao, *2* — $SO_3$, *3* — щелочность

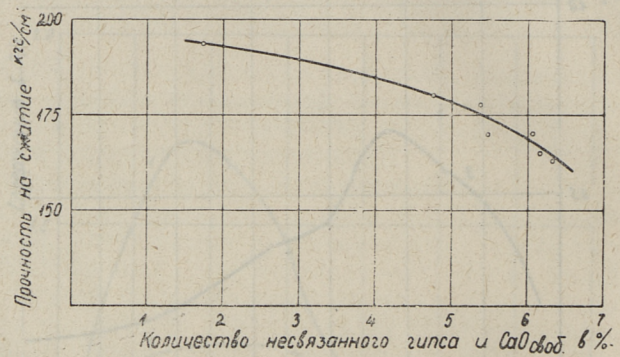



Фиг. 8. Изменение состава жидкой фазы зольной (Е-3) суспензии с увеличением продолжительности гидратации
*1.* CaO, *2* — щелочность, *3* — $SO_3$

тельно на 2% меньше, чем при твердении в тесте соответствующей золы (таблица 5).

Содержащийся в растворе CaO складывается, в основном, из CaO растворенного гипса и свободной извести. Изменение разности $CaO_{общ}$—$CaO_{SO_3}$ следует за содержанием гидроокиси кальция в растворе. Количество свободной извести достигает максимума на 6—8 день. В более поздние сроки содержание $Ca(OH)_2$ уменьшается, что указывает на связывание свободной извести в новообразования. Общая щелочность раствора, выраженная через CaO *г/л,* в первые сроки гидратации совпадает с содержанием гидроокиси кальция. В более поздние сроки гидратации общая щелочность раствора уменьшается менее значительно, чем соответствующее содержание свободной извести.

Указанное обстоятельство обусловлено, по всей вероятности, возникновением в процессе гидратации водорастворимых K и Na силикатов, из которых в результате реакции обмена под действием $Ca(OH)_2$ освобождается KOH и NaOH. Содержание в золе гидроокисей K и Na после 28-дневной гидратации в воде доходит до 0,7—1,75%. На основании данных таблиц 6 и 7 зависимость между суммой несвязанного гипса и несвязанной свободной извести и прочностью на сжатие изображена на фигуре 9. Прочность на сжатие пластичного раствора, изготовленного из мельчайшей фракции, тем выше, чем меньше остается непрореагировавших гипса и свободной извести в ходе гидратации.




Фиг. 9. Зависимость прочности пластичного раствора мельчайшей фракции от количества несвязанного гипса и несвязанной свободной извести

## III Содержание в мельчайшей фракции летучей золы силикатов и алюминатов кальция

Э. И. Нагеровой [10] был разработан метод, основанный на растворимости силикатов кальция в насыщенной борной кислоте, который позволяет определять количество и состав Ca-силикатов в цементе. Определяя количество $CaO_{общ}$, растворенное в борной кислоте, и вычитая из этого количества CaO, содержащийся еще в других соединениях, кроме Ca-силикатов, растворенных в борной кислоте ($CaSO_4$, $CaSO_3$, $CaCO_3$, $CaO_{своб}$), можно получить CaO, связанный в силикатах кальция. С другой стороны, определив фотоколориметрическим путем содержание в растворе борной кислоты $SiO_2$, можно найти содержание силикатов кальция по этому количеству $SiO_2$. На основании растворившегося в 2% содовом экстракте $Al_2O_3$ по методу, применяемому в случае цемента, определяется содер-

жание моноалюминатов кальция [11]. Результаты определений для данных зол приведены в таблице 8.

Таблица 8

**Содержание в мельчайшей фракции летучей золы силикатов кальция и монокальциевого алюмината**

| Мелчайшая фракция летучей золы | Растворено в борнокислых вытяжках, в % | | | | | | | Молекулярное соотношение $CaO/SiO_2$ | Содержание, в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CaO_{общ}$ | $CaO_{SO_3}$ | $CaO_{SO_2}$ | $CaO_{CO_2}$ | $CaO_{своб}$ | $CaO_{силик.}$ | $SiO_{2связ}$ в силик. | | $2CaO \cdot SiO_2$ | $CaO \cdot Al_2O_3$ |
| Е-1 | 22,72 | 5,80 | 0,61 | 1,58 | 6,60 | 8,13 | 4,19 | 1,9 | 12,32 | 1,59 |
| Е-3 | 28,92 | 5,67 | 0,25 | 2,58 | 12,40 | 8,02 | 4,52 | 1,9 | 12,70 | 1,87 |
| Е-4 | 23,81 | 4,23 | 1,21 | 1,84 | 8,40 | 8,13 | 4,46 | 1,8 | 12,59 | 1,61 |
| Е-5 | 26,60 | 5,42 | 0,44 | 1,90 | 10,02 | 8,80 | 4,19 | 2,1 | 12,99 | 1,16 |
| Е-6 | 25,17 | 6,46 | 0,37 | 1,73 | 9,01 | 7,60 | 4,06 | 1,9 | 16,66 | 0,78 |
| Е-7 | 23,58 | 6,82 | — | 0,97 | 8,30 | 7,49 | 3,70 | 2,0 | 11,19 | 0,85 |
| Е-8 | 25,85 | 6,07 | 0,31 | 1,64 | 9,41 | 8,42 | 4,00 | 2,1 | 12,42 | 1,15 |

Из данных таблицы 8 выясняется, что молекулярное соотношение CaO и $SiO_2$, которые связаны в растворимых в борной кислоте Са-силикатах, составляет примерно 2:1. Следовательно, в мельчайшей фракции летучей золы должны содержаться, в основном, двухкальциевые силикаты. Содержание двухкальциевого силиката в отдельных золах колеблется, по данным анализов, в пределах от 11,2—13,0%. В течение первых 28 дней твердения не обнаружено никакой зависимости между содержанием двухкальциевого силиката в мельчайшей фракции и показателями прочности на сжатие. Различия в прочности на сжатие в первый месяц твердения обусловлены, в основном, различной активностью стекловидной фазы, различными количествами связанного гипса и свободной извести.

## Выводы

1. При одновременном определении свободной извести химическими методами и динамическим взвешиванием можно определить содержание в золе негашеной свободной извести. В случае теста, изготовленного из неразмолотой мельчайшей фракции летучей золы, можно считать, что гашение свободной извести заканчивается на 10—14 день.

2. Важнейшими процессами, протекающими при гидрата-

ции мельчайшей фракции летучей золы, является связывание свободной извести и гипса. При твердении в течение 28 дней из зольного теста связывается 4—7% свободной извести и 10—12% гипса или, соответственно, 48—75% и 62—83% от первоначального содержания.

3. Прочность на сжатие раствора из мельчайшей фракции в возрасте 28 дней тем больше, чем меньше остается в ходе твердения непрореагировавших гипса и свободной извести.

4. Содержание двухкальциевого силиката в мельчайшей фракции находится в пределах 11,7—13,0%.

5. Зависимости между количеством двухкальциевого силиката и прочностью на сжатие раствора до 28-дневного возраста установить не удалось.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Т. Ю. Любимова. О термической устойчивости гидросульфоалюмината кальция. Доклады АН СССР, т. XCIV, № 6, 1954.

2. G. L. Kalousek and M. Adams. Hydration products formed in cement pastes at 25° to 175°. ACJ, vol. 23, 1951, 71—90.

3. А. С. Пантелеев, В. В. Тимашеев. Роль гелеобразной и кристаллической фаз в твердении цемента, МХТУ, 1961, 94—110.

4. А. А. Говорова. Применение дифференциального термического анализа для исследования гидратации портландцемента. Харьковский инст. инж. железнодор. транспорта АС и АУССР, 1958.

5. E. E. Pressler, E. Brunauer and D. L. Kantro. Investigation of the Franke method of determining free calcium hydroxcide and calcium oxide. Anal. Chem. № 5, 1955.

6. Э. М. Ларионова. Образование гидросульфоалюмината кальция и его влияние на основные свойства быстротвердеющего цемента. Научн. сообщ. НИИЖБ, вып. 5, 1959.

7. Э. М. Ларионова, Л. В. Никитина, С. И. Гершкова. О свойствах гидросульфоалюмината кальция. Труды НИИЖБ, АС и С СССР, вып. 18, 1961.

8. И. П. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. Таллин 1961.

9. Л. А. Гудович. Установление оптимального и предельного содержания ангидрита в портландцементе. «Цемент» № 3, 1950, 16—21.

10. Э. И. Нагерова. Труды 3-го совещания заводских лабораторий цементной промышленности. Гипроцемент, 1945, 81—88.

11. С. М. Рояк, Э. Ю. Нагерова, Г. Г. Корниенко. Труды совещания по химии цемента. Москва 1956, 42—42.

*V. Kikas, E. Piksarv*

## Hydration of Finest Fraction of Oil Shale Fly Ash

Summary

The article deals with the results of investigation of the hydration process of paste and water suspension of the finest fraction of oil shale fly ash. By means of complex methods of chemical, differential thermal and thermogravimetrical analysis the slaking and the binding of free lime for the new compound and also the binding of gypsum at the hydration of the finest fraction of fly ash have been studied. It has been found that the compressive strength of mortar depends on unbound free lime and gypsum.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21 : 666.9.014.001.5+666.944.21 : 666.9.017.001.5

*В. Х. Кикас, А. А. Хайн, И. А. Лаул, В. Р. Соонике*

# ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА НА КУКЕРМИТЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ НА БАЗЕ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Более ранними исследованиями установлено [1], что гидравлическая активность летучей золы сланца-кукерсита и ее фракций, получаемых в небольших котельных агрегатах (паропроизводительность до 60 *т/час*), зависит от зернового состава золы. Часть получаемой золы, содержащая, в основном, частицы размером 15...30 *мк,* называется условно мелкой фракцией летучей золы. Кукермит, изготовленный на ее основе, удовлетворяет требованиям марки «100»...«150» и по своей прочности в 1,5...2 раза превышает прочность летучей золы, уловленной в золоуловительных установках тех же котельных агрегатов.

Кукермит, изготовленный на базе мелкой фракции летучей золы, несмотря на свою высокую гидравлическую активность, медленно твердеет, особенно при более низких температурах. Этим недостатком не обладает кукермит-цемент, получаемый при совместном размоле упомянутой мелкой фракции и портландцементного клинкера (до 35%).

Кукермит-цемент, изготовленный из летучей золы, полученной в небольших котельных агрегатах, достаточно хорошо изучен, тогда как исследования видов золы, получаемой на крупных котельных агрегатах Прибалтийской ГРЭС с паропроизводительностью до 200 *т/час* и выше, отсутствуют.

В настоящей статье рассматриваются свойства кукермит-цементов, изготовленных на базе фракций летучей золы, получаемых на котельных агрегатах Прибалтийской ГРЭС. Исследовались летучие золы, получаемые на котельных агрегатах I и III очереди Прибалтийской ГРЭС. Всего было использовано 27 различных видов летучей золы или ее фракций, полученных на I очереди, и 42 вида, полученных на III очереди ГРЭС. Из упомянутых фракций летучей золы путем ее размола были изготовлены кукермиты и путем добавления

портландцементного клинкера — кукермит-цементы. Кукермиты и кукермит-цементы изготовлялись с различной тонкостью помола. При изготовлении кукермит-цементов применялся как предварительно молотый, так и только дробленый на щековой дробилке клинкер. Использованный в качестве добавки портландцементный клинкер являлся текущей продукцией цементного завода «Пунане Кунда».

Химико-минералогический состав клинкера, представлен в таблице 1 на основании заводских данных.

Таблица 1

**Химико-минералогический состав клинкера, в %**

| $CaO$ | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $MgO$ | $C_3S$ | $C_2S$ | $C_3A$ | $C_4AF$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 64,3 | 22,4 | 6,3 | 3,9 | 2,6 | 44 | 30 | 10 | 12 |

## Эффективность добавки портландцементного клинкера к кукермитам при тонком помоле

Улавливание летучей золы в котельных агрегатах первой очереди Прибалтийской ГРЭС осуществляется в двухступенчатой системе. Крупная часть летучей золы улавливается в циклонах типа НИИОГАЗ ЦН-24 ∅ 1100, мелкая часть — в электрофильтрах ДТ-55×3. Из вышеуказанных золоулавливающих устройств было отобрано 9 проб крупной части и 9 проб мелкой части летучей золы. Крупная часть золы в свою очередь разделялась на лабораторной установке воздушной сепарации на две — на крупную и мелкую фракцию [2]. Мелкая часть золы удовлетворяет требованиям, предъявляемым РТУ ЭССР 1348-66 к мельчайшей фракции летучей золы и называется в дальнейшем мельчайшей фракцией. Для опытов использовались 9 проб крупной части золы, 9 — мелкой фракции и 9 — мельчайшей фракции золы. Средние физико-химические показатели использованных в опытах зол приведены в таблице 2.

Из подготовленных летучих зол путем их размола были изготовлены кукермиты и кукермит-цементы. Размол осуществлялся в лабораторной шаровой мельнице в течение 2 часов. Кукермит-цементы изготовлялись с 10, 20 и 30% добавкой портландцементного клинкера. Портландцементный клинкер подвергался размолу отдельно до тонкости 3500 *см²/г* по Товарову. Затем зола и клинкер подвергались совместному размолу в течение 2 часов.

Таблица 2

**Физико-химические показатели крупной части и фракций летучей золы Прибалтийской ГРЭС**

| №№ пп | Наименование летучей золы или фракции | Показатель | Остаток на сите ∅ 30 *мк*, % | Удельная поверхность, *см²/г* | $CaO_{своб}$ % | $SO_3$ % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Крупная часть летучей золы | мин. | 46,0 | 1200 | 16,3 | 4,2 |
| | | макс. | 57,0 | 1550 | 19,5 | 5,3 |
| | | средн. | 52,0 | 1400 | 17,4 | 4,5 |
| 2 | Мелкая фракция | мин. | 10,0 | 2150 | 10,4 | 5,8 |
| | | макс. | 14,5 | 2500 | 12,8 | 7,4 |
| | | средн. | 12,3 | 2300 | 11,5 | 6,5 |
| 3 | Мельчайшая фракция | мин. | — | 3200 | 5,3 | 7,8 |
| | | макс. | — | 3800 | 8,2 | 9,9 |
| | | средн. | — | 3400 | 7,0 | 8,5 |

Всего было изготовлено 108 различных видов кукермитов и кукермит-цементов, причем удельная поверхность полученных вяжущих по Товарову колебалась, в зависимости от вида вяжущего, в пределах от 3500 до 4500 *см²/г*.

Гидравлическая активность кукермитов и кукермит-цементов определялась по изменению прочности на сжатие образцов размером 4×4×4 *см*, изготовленных на базе пластичного раствора 1:3 (вяжущее: вольский песок). Твердение раствора происходило во влажной среде при температуре +20°С.

Средние активности кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из различных видов летучей золы, приведены в таблице 3. Прочность на сжатие портландцемента (95% клинкера + 5% гипса), приготовленного на использовавшемся при изготовлении кукермит-цемента клинкере, в возрасте 28 дней равнялось 309 *кгс/см²*.

Из приведенной таблицы видно, что с увеличением тонкости летучей золы возрастает и гидравлическая активность кукермита. В случае использования добавки портландцементного клинкера, т. е. в случае кукермит-цементов, гидравлическая активность тем выше, чем мельче летучая зола, использованная для их изготовления, и чем больше добавка портландцементного клинкера.

Для определения эффективности добавки портландцементного клинкера к отдельным видам летучей золы и выяснения изменения эффективности в зависимости от количества ис-

Таблица 3

**Средняя гидравлическая активность кукермитов и кукермит-цементов**

| №№ пп | Наименование летучей золы или фракции | Средняя прочность на сжатие растворов *кгс/см²* в возрасте 28 дней при содержании портландцементного клинкера, в % в вяжущем | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | – | 10 | 20 | 30 |
| 1 | Крупная часть летучей золы | 109 | 107 | 87 | 66 |
| 2 | Мелкая фракция | 159 | 186 | 220 | 245 |
| 3 | Мельчайшая фракция | 207 | 309 | 373 | 453 |

пользованной добавки по прочности на сжатие была вычислена расчетная прочность на сжатие смешанного вяжущего (кукермит-цемента). Последняя рассчитывалась как средневзвешенная прочность компонентов.

Расчетная прочность на сжатие кукермит-цемента вычислялась для каждого вяжущего и возраста раствора в отдельности по следующей формуле:

$$R_{\text{кук. ц}}^{\text{расч}} = k \cdot R_{\text{цем}} + (1 - k) \cdot R_{\text{кук}},$$

где

$R_{\text{кук. ц}}^{\text{расч}}$ — расчетная прочность на сжатие кукермит-цемента;

$R_{\text{цем}}$ — фактическая прочность на сжатие цемента;

$R_{\text{кук}}$ — фактическая прочность на сжатие кукермита;

k — относительное содержание в кукермит-цементе цементного клинкера.

Основным и наиболее характерным показателем эффективности добавки портландцементного клинкера на качество кукермитов, изготовленных из различных видов летучей золы, является отношение фактической прочности на сжатие к расчетной, в дальнейшем именуемое показателем эффективности.

В таблице 4 эти показатели смешанного вяжущего приведены в зависимости от продолжительности твердения раствора. Каждое отношение является средним значением, полученным в результате изучения смешанного вяжущего из 9 зол с 3 количествами добавки, следовательно средним значением 27 кукермит-цементов.

В таблице 5 средние показатели эффективности добавки приведены в зависимости от количества добавки портландцементного клинкера. Каждое отношение является средним

Таблица 4

**Эффективность добавки портландцементного клинкера к кукермитам, изготовленным из различных видов летучей золы, в зависимости от продолжительности твердения раствора**

| №№ пп | Наименование летучей золы или фракции | Средние соотношения между фактической и расчетной прочностью на сжатие смешанного вяжущего при 10, 20 и 30% добавке клинкера при продолжительности твердения раствора в днях | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 3 | 4 | 5 | 7 | 28 |
| 1 | Крупная часть летучей золы | — | 0,80 | 0,72 | 0,66 | 0,60 |
| 2 | Мелкая фракция | 1,13 | — | 1,10 | 1,15 | 1,14 |
| 3 | Мельчайшая фракция | 1,50 | — | 1,38 | 1,40 | 1,68 |

значением, полученным при испытании приведенных в таблице 4 смешанных вяжущих из 9 видов золы с добавкой клинкера в 4 возрастах, следовательно, средним значением 36 показателей.

Из приведенного в таблицах 4 и 5 материала видны показатели эффективности смешанного вяжущего $<1{,}0$ при применении крупной части золы. При увеличении продолжительности твердения раствора с 4 до 28 дней указанный показатель уменьшается в 1,3 раза и при увеличении добавки клинкера от 10 до 30% — в 1,5 раза. Из этого следует, что уловленная в циклонах зола не пригодна для изготовления кукермит-цементов, так как добавка портландцементного клинкера дает в этом случае отрицательный эффект. Наиболее низкое значение имеет показатель эффективности смешанного вяжущего при 30% добавке клинкера и после 28-дневного твердения, когда он в некоторых случаях достигает даже значения 0,20 . . . 0,30.

При использовании мелкой фракции летучей золы эффективность добавки клинкера значительно больше, показатели эффективности превышают единицу и составляют 1,02 до 1,25. Этот же показатель при смешанном вяжущем, полученном на базе мелкой фракции, в противоположность золе, уловленной в циклонах, возрастает с увеличением добавки клинкера от 10 до 30% более чем в 1,2 раза. Величина указанного отношения практически не зависит от продолжительности твердения.

При использовании мельчайшей фракции летучей золы показатели эффективности равны 1,35 . . . 1,69. При увеличении добавки клинкера с 10 до 30% рассматриваемое отношение

Таблица 5

**Эффективность добавки портландцементного клинкера к кукермитам, изготовленным из различных видов летучей золы, в зависимости от количества добавки**

| №№ пп | Наименование летучей золы или фракции | Средние соотношения фактической и расчетной активностей смешанного вяжущего при добавке клинкера, в % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 20 | 30 |
| 1 | Крупная часть летучей золы | 0,84 | 0,68 | 0,57 |
| 2 | Мелкая фракция | 1,02 | 1,12 | 1,25 |
| 3 | Мельчайшая фракция | 1,35 | 1,49 | 1,69 |

возрастает в 1,25 раза. Оно достигает наибольшей величины равной 1,69 в возрасте 28 дней.

Существенным является также то обстоятельство, что колебания в качестве кукермит-цемента тем меньше, чем мелкозернистее зола, используемая для изготовления вяжущего.

Таблица 6

**Показатели гидравлической активности кукермита и кукермит-цемента**

| Наименование летучей золы или фракции | Прочность кукермитного раствора на сжатие, *кгс/см²* | | | Коэффициент вариации, в % | Прочность кукермит-цементного раствора на сжатие *кгс/см²* | | | Коэффициент вариации, в % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | мин. | макс. | средн. | | мин. | макс. | средн. | |
| Крупная часть летучей золы | 80 | 132 | 109 | 14,6 | 33 | 112 | 66 | 47,6 |
| Мелкая фракция | 134 | 192 | 159 | 14,8 | 210 | 275 | 245 | 9,3 |
| Мельчайшая фракция | 133 | 324 | 207 | 24,0 | 426 | 487 | 453 | 4,6 |

В таблице 6 приведены показатели, характеризующие гидравлическую активность рассмотренного выше кукермита и кукермит-цемента с 30% добавкой клинкера. Из приведенного видно, что пределы изменения прочности на сжатие и коэффициент вариации кукермита, изготовленного на базе

мельчайшей фракции, значительно больше аналогичных показателей кукермитов, изготовленных на базе других видов золы. Это обусловлено, по всей вероятности, тем, что кукермит, изготовленный из мельчайшей фракции, крайне чувствителен к условиям испытаний.

Пределы изменения прочности на сжатие кукермит-цементов и коэффициент вариации тем больше, чем крупнее используемый вид золы. Очень резко возрастает коэффициент вариации и относительное изменение прочности на сжатие, если перейти с мелкой фракции на крупную часть летучей золы. Большие колебания прочности, наблюдаемые при использовании крупной части летучей золы, обусловлены, по всей вероятности, неравномерными изменениями объема кукермит-цемента. При использовании золы с высоким содержанием свободной извести для предотвращения изменений объема 30% добавка клинкера не достаточна.

Вышеуказанное действительно только при твердении в среде при +20°С. Вопрос твердения при температурах ниже +15°С рассматривается в статье «Кинетика твердения кукермитов и кукермит-цементов в зависимости от температуры».

## 2. Эффективность добавки портландцементного клинкера к кукермитам при грубом помоле

Для изготовления кукермитов использовалась летучая зола и ее фракции, осажденные в золоуловительных установках XV и XVI котельных агрегатов III очереди Прибалтийской ГРЭС. Золы, полученные в упомянутых котельных агрегатах, разделялись дополнительно на лабораторной установке воздушной сепарации. Изучению было подвергнуто 42 различных фракций летучей золы.

Физико-химические показатели полученных фракций приведены в статье настоящего сборника — «Физико-химические показатели фракций летучей золы сланца-кукерсита и их вяжущие свойства».

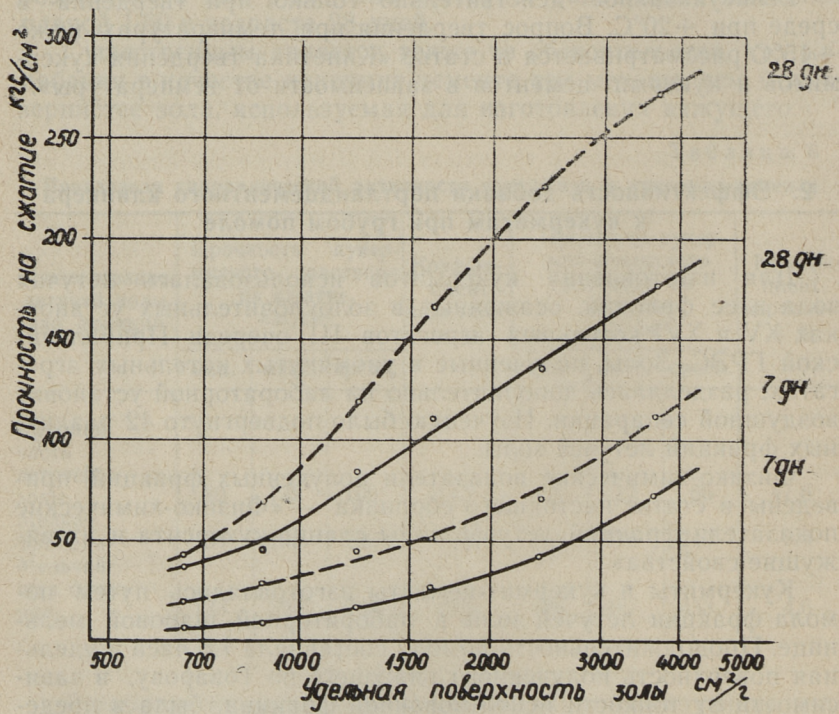
Кукермиты и кукермит-цементы изготовлялись путем помола фракции летучей золы в лабораторной шаровой мельнице. Продолжительность помола составляла 1,5 часа и удельная поверхность полученного вяжущего по Товарову, в зависимости от тонкости использованной фракции, была в пределах 2680 . . . 5220 *см²/г*. Кукермит-цемент изготовлялся с 30% содержанием портландцементного клинкера. Добавляемый клинкер измельчался в лабораторной щековой дробилке и размалывался совместно с золой. Средние удельные поверх-

ности кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из фракций летучей золы, приведены по группам в таблице 7.

Из приведенного видно, что удельные поверхности кукермит-цементов меньше аналогичных показателей кукермитов. Подобный совместный помол относительно крупного клинкера и мелкой золы неэффективен, так как клинкерная часть остается значительно крупнее зольной части.

Гидравлическая активность кукермитов и кукермит-цементов находилась путем определения прочности на сжатие образцов, изготовленных на базе пластичного раствора 1:3 (вяжущее : вольский песок). Кроме прочности на сжатие при помощи прибора Ле-Шателье определялось расширение раствора. Расширение раствора определялось после твердения в насыщенной влагой среде при температуре +20°С.

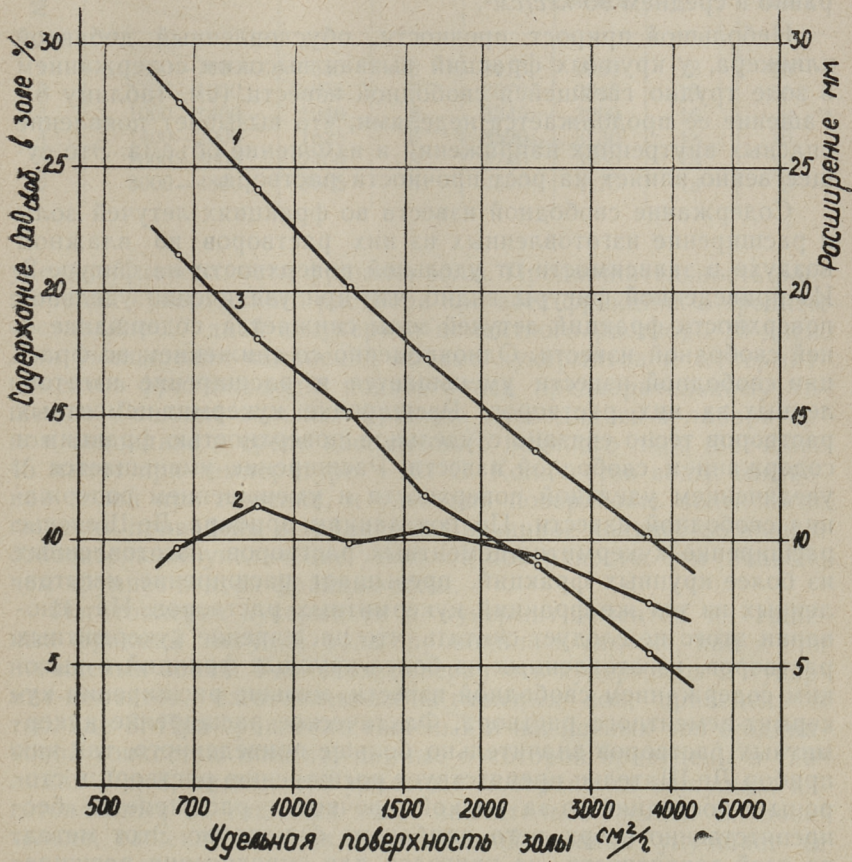
Изменение прочности на сжатие кукермитов и кукермит-цементов в возрасте 7 и 28 дней в зависимости от удельной




Фиг. 1. Зависимость гидравлической активности кукермита и кукермит-цемента от удельной поверхности использованных фракций летучей золы:

———————— кукермит,
— — — — — — — — — — кукермит-цемент

поверхности использованной золы изображено на фигуре 1. Каждая приведенная на фигуре точка является средним показателем 5 . . . 8 зол, имеющих одинаковые пределы удельных поверхностей. Из приведенного видно, что прочность на сжатие кукермита в возрасте 7 дней возрастает одновременно с увеличением удельной поверхности фракции золы, использованной для изготовления вяжущего. Прирост прочности на сжатие, обусловленный клинкером, составлял для группы крупнейшей фракции с удельной поверхностью 500 . . . 700 *см²/г* в среднем 14 *кгс/см²*. В то же время у группы мель-




Фиг. 2. Зависимость расширения растворов на базе фракций летучей золы и содержания в фракциях $CaO_{своб}$ от удельной поверхности этих фракций: *1* — содержание в золе $CaO_{своб}$ ; *2* — расширение растворов на кукермите; *3* — расширение растворов на кукермит-цементе

чайшей фракции при удельной поверхности с выше 3000 *см²/г* прочность была больше на 40 *кгс/см²*.

Еще больший прирост прочности раствора наблюдается в возрасте 28 дней. Вместе с повышением гидравлической активности самой фракции летучей золы при увеличении удельной поверхности, возрастает и эффективность добавки клинкера. Прирост прочности, обусловленный добавкой клинкера к фракциям золы с удельной поверхностью ниже 700 *см²/г*, является минимальным и равен, в среднем 5 *кгс/см²*. У фракций с удельной поверхностью свыше 3000 *см²/г* при средней ее величине 3670 *см²/г* увеличение прочности за счет добавки равно в среднем 95 *кгс/см²*.

Небольшой прирост прочности, обусловленный добавкой клинкера, у крупных фракций вызван высоким содержанием в золе трудно гасящейся свободной извести (см. таблицу 8). Гашение ее продолжается неделями, что вызывает появление опасных внутренних напряжений и изменение объема. Это существенно влияет на рост прочности раствора.

Содержание свободной извести во фракциях летучей золы и расширение изготовленных из них растворов во влажном воздухе в зависимости от удельной поверхности на фигуре 2. Из приведенной фигуры видно, что при увеличении удельной поверхности фракций летучей золы снижается содержание в ней свободной извести. Одновременно со снижением во фракции свободной извести уменьшается и расширение изготовленных из них растворов. Расширение кукермит-цементных растворов тесно связано с удельной поверхностью фракции и содержанием свободной извести. Расширение уменьшается с увеличением удельной поверхности и уменьшением содержания свободной извести. По показаниям прибора Ле-Шателье расширение кукермитно-цементных растворов, изготовленных из более крупных фракций, превышает расширение изготовленных из тех же фракций кукермитных растворов. На основании этого не следует считать, что расширение кукермитных растворов, изготовленных из более крупных фракций с высоким содержанием свободной извести, меньше расширения кукермит-цементного раствора. Фактическое расширение кукермитных растворов значительно больше приведенного, так как прибор Ле-Шателье препятствует расширению раствора в стороны и последний из-за низкой прочности расширяется беспрепятственно вверх, чего прибор не фиксирует. Этот метод, по всей вероятности, не пригоден для определения расширения низкопрочных растворов — ниже 2,5 *кгс/см²*.

Продолжительность расширения раствора как на кукермите, так и на кукермит-цементе существенно не зависит от

Таблица 7

**Средняя удельная поверхность и продолжительность расширения кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных на базе фракций летучей золы**

| №№ пп | Удельная поверхность золы, $см^2/г$ | | Количество проб | Средняя удельная поверхность, $см^2/г$ | | Продолжительность расширения раствора в среднем, в днях | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | пределы | средняя | | кукермита | кукермит-цемента | кукермита | кукермит-цемента |
| 1 | 500—700 | 655 | 5 | 3075 | 2950 | 18 | 10 |
| 2 | 700—1000 | 875 | 7 | 3070 | 2845 | 19 | 11 |
| 3 | 1000—1400 | 1240 | 8 | 3345 | 3200 | 16 | 9 |
| 4 | 1400—2000 | 1625 | 6 | 3520 | 3130 | 18 | 10 |
| 5 | 2000—3000 | 2400 | 8 | 3740 | 3560 | 14 | 12 |
| 6 | 3000—4800 | 3665 | 8 | 4500 | 4175 | 18 | 9 |

удельной поверхности фракции золы. Продолжительность расширения кукермитного раствора при всех фракциях в среднем составляло 17 дней и кукермит-цементного раствора 10 дней. Для уменьшения изменений объема кукермитов и кукермит-цементов фракции золы подвергались предварительному гашению. Гашение зольных фракций проводилось в лабораторном автоклаве в среде насыщенного водяного пара в течение 45 минут при температуре +151°С. Количество воды, связанное золой при гашении, и удельная поверхность золы после гашения приведены в таблице 8. Связанное количество воды и относительное увеличение удельной поверхности тем больше, чем крупнее взятая фракция золы.

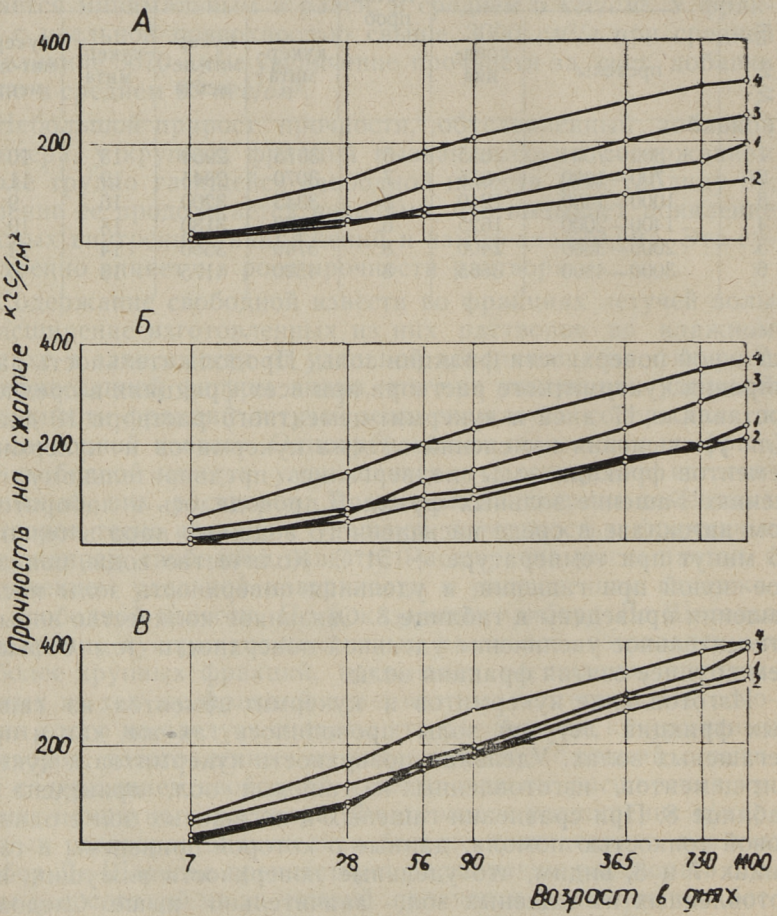
Изготовление кукермитов и кукермит-цементов из гашеных фракций летучей золы проводилось так же, как и при негашеных золах. Удельная поверхность кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из гашеных зол, приведена в таблице 8. При сравнении гашеных и негашеных зол с одинаковой тонкостью помола, данные о которой приведены в таблицах 7 и 8, видим, что удельные поверхности вяжущих, изготовленных из гашеных зол, значительно выше. Следовательно, гашение золы в значительной степени улучшает ее размалываемость.

Кукермитный и кукермит-цементный растворы, изготовленные из гашеных зол, практически не расширялись.

Кинетика твердения вяжущих, изготовленных из гашеных

и негашеных фракций летучей золы, до трехлетнего возраста изображена по группам фракций на фигурах 3 и 4. Растворы твердели при +20°С до одного года в насыщенной влагой среде и далее хранились при той же температуре в воде.

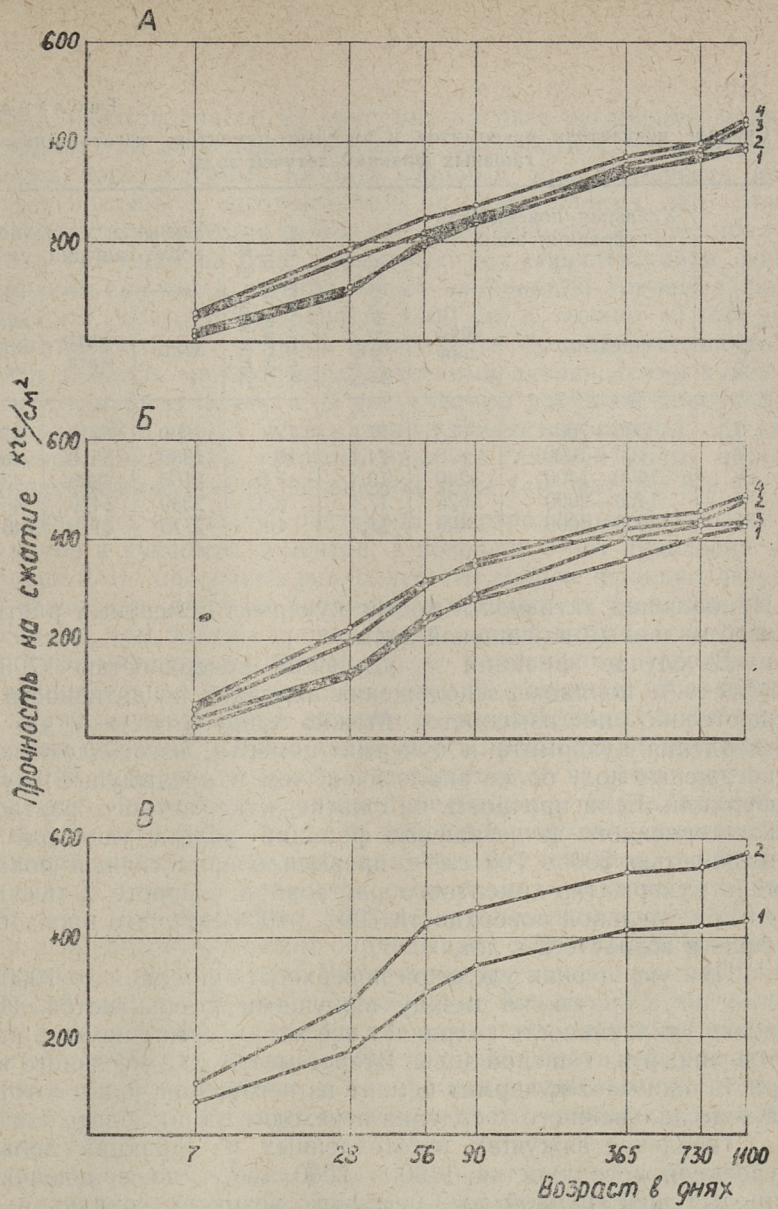
При рассмотрении хода твердения вяжущих, изготовленных из группы более крупных фракций с удельной поверхностью 500 . . . 700 *см²/г*, видим, что менее прочен кукермит-цементный раствор, изготовленный на базе негашеной золы.




Фиг. 3. Кинетика твердения кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из негашеных и предварительно гашеных фракций летучей золы:

*А* — фракция летучей золы с удельной поверхностью 500 . . . 700 *см²/г*. *Б* — фракции летучей золы с удельной поверхностью., 700 . . . 1000 *см²/г*, *В* — фракции летучей золы с удельной поверхностью, 1000 . . . 1400 *см²/г*

*1* — кукермит из негашеных зол, *2* — кукермит-цемент из негашеных зол, *3* — кукермит из гашеных зол, 4 — кукермит-цемент из гашеных зол




Фиг. 4. Кинетика твердения кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из негашеных и гашеных фракций летучей золы:

*А.* Фракции летучей золы с удельной поверхностью 1400 . . . 2000 *см²/г*,
*Б.* Фракции летучей золы с удельной поверхностью 2000 . . . 3000 *см²/г*,
*В.* Фракции летучей золы с удельной поверхностью 3000 . . . 5000 *см²/г*
*1* — кукермит из негашеных зол, *2* — кукермит-цемент из негашеных зол, *3* — кукермит из гашеных зол, *4* — кукермит-цемент из гашеных зол

Таблица 8

**Средние показатели кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из гашеных фракций летучей золы**

| №№ пп | Удельная поверхность фракции золы, $см^2/г$ | | Содержание $CaO_{своб}$, % | Количество воды, связанной при гашении, % | Удельная поверхность после гашения, $см^2/г$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | пределы | средняя | | | золы | кукермита | кукермит-цемента |
| 1 | 500—700 | 655 | 27.6 | 12 | 1800 | 5510 | 4770 |
| 2 | 700—1000 | 875 | 24,1 | 10 | 1930 | 5510 | 4660 |
| 3 | 1000—1400 | 1240 | 19,4 | 7.5 | 2165 | 4880 | 4315 |
| 4 | 1400—2000 | 1625 | 17,4 | 6,5 | 2580 | 5470 | 4600 |
| 5 | 2000—3000 | 2400 | 13,7 | 4,8 | 2775 | 5110 | 4320 |

Наибольшей активности достиг кукермит-цементный раствор, изготовленный из гашеной золы.

В случае фракций с удельной поверхностью 700 ... 1000 $см^2/г$ порядок расположения вяжущих по активности существенно не изменяется. Можно лишь отметить, что ход твердения кукермита и кукермит-цемента, изготовленных из негашеных зол, более аналогичен, чем в предыдущей группе фракций. Если прочность на сжатие кукермитного раствора, изготовленного из негашеных фракций золы с удельной поверхностью 500 ... 700 $см^2/г$, превысило аналогичный показатель кукермитно-цементного раствора в возрасте 2 месяцев, то при удельной поверхности 700 ... 1000 $см^2/г$ это произошло лишь в возрасте 2-х лет.

При увеличении удельной поверхности фракции до 1000 ... 1400 $см^2/г$, различия между вяжущими уменьшаются. Наибольшую активность сохраняет все же кукермит-цемент, изготовленный из гашеной золы. Второе место до 2-месячного возраста занимает кукермит-цемент из негашеной золы, который в ходе дальнейшего твердения переходит на последнее место.

Твердение вяжущих, изготовленных из фракций золы с удельной поверхностью 1400 ... 2000 $см^2/г$, по сравнению с предыдущей группой до 2-месячного возраста сохраняет тот же порядок. При твердении после двух месяцев можно отметить уменьшение колебания качества вяжущих, однако качество кукермит-цемента, изготовленного на базе гашеной золы, все же значительно выше других.

При использовании мелких фракций летучей золы с удельной поверхностью 2000 ... 3000 $см^2/г$ прочность на сжатие ра-

створа, изготовленного из вяжущих на базе негашеной золы, превышает до 2-месячного возраста прочность на сжатие растворов, изготовленных на базе гашеных зол. Прочность на сжатие растворов, изготовленных на базе гашеных зол, при дальнейшем твердении до 3-х лет неизменно превышает показатели вяжущих на базе негашеных зол. Рассматривая ход твердения вяжущих, изготовленных из фракций летучей золы, начиная с удельной поверхности 1400 *см²/г*, можно отметить, что с увеличением удельной поверхности фракций увеличивается и разность между гидравлическими активностями кукермита и кукермит-цемента. С увеличением удельной поверхности фракций в процессе твердения удлиняется период, когда активность вяжущих, изготовленных из гашеной золы, ниже активности вяжущих из негашеной золы (см. фигуры 3 и 4).

Прочность на сжатие растворов, изготовленных на базе кукермитов и кукермит-цементов, в возрасте 3 лет приведена в таблице 9. Из последней видно, что чем мельче фракция летучей золы, или, другими словами, чем выше ее удельная поверхность, тем больше прочность на сжатие изготовленных из нее кукермитовых растворов после длительного твердения. Предварительное гашение золы больше повышает прочность на сжатие кукермитовых растворов, изготовленных из более крупных фракций, однако зависимость прочности от величины удельной поверхности золы сохраняется и в этом случае. Прочность на сжатие кукермит-цементных растворов, изготовленных из негашеной золы с добавкой портландцементного клинкера, меньше, чем у кукермитовых растворов, изготовленных из гашеной золы при ее удельной поверхности до 2000 *см²/г*. Следовательно, добавка портландцементного клинкера к крупным фракциям оправдывает себя только при использовании гашеных зол. Увеличение прочности при гашении фракций золы с удельной поверхностью больше 2000 *см²/г* является минимальным, но гашение замедляет твердение вяжущих его начальной стадии и обуславливает более быстрое старение вяжущего. Добавка клинкера как к гашеным, так и негашеным золам не меняет зависимости от величины удельной поверхности.

Эффективность добавки представлена в виде соотношения между фактическими и расчетными активностями в таблице 10.

Из приведенного видно, что эффективность добавки клинкера не зависит от продолжительности твердения, но зависит от удельной поверхности фракций. В случае негашеной золы эффективность неуклонно возрастает с увеличением удельной поверхности фракции, и фактическая прочность на сжатие при

Таблица 9

**Средние прочности на сжатие растворов, изготовленных на базе кукермитов и кукермит-цементов, в возрасте 3 лет**

| №№ пп | Наименование вяжущего | Обработка золы | Прочность на сжатие *кгс/см²* при удельной поверхности фракций летучей золы, *см²/г* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 500—700 | 700—1000 | 1000—1400 | 1400—2000 | 2000—3000 | 3000—5000 |
| 1 | Кукермит | — | 194 | 236 | 344 | 386 | 432 | 437 |
| 2 | Кукермит | Гашение | 250 | 316 | 391 | 440 | 434 | — |
| 3 | Кукермит-цемент | — | 120 | 211 | 336 | 397 | 481 | 571 |
| 4 | Кукермит-цемент | Гашение | 320 | 367 | 401 | 442 | 488 | — |

удельных поверхностях, равных 1400 . . . 2000 *см²/г*, приближается к расчетной.

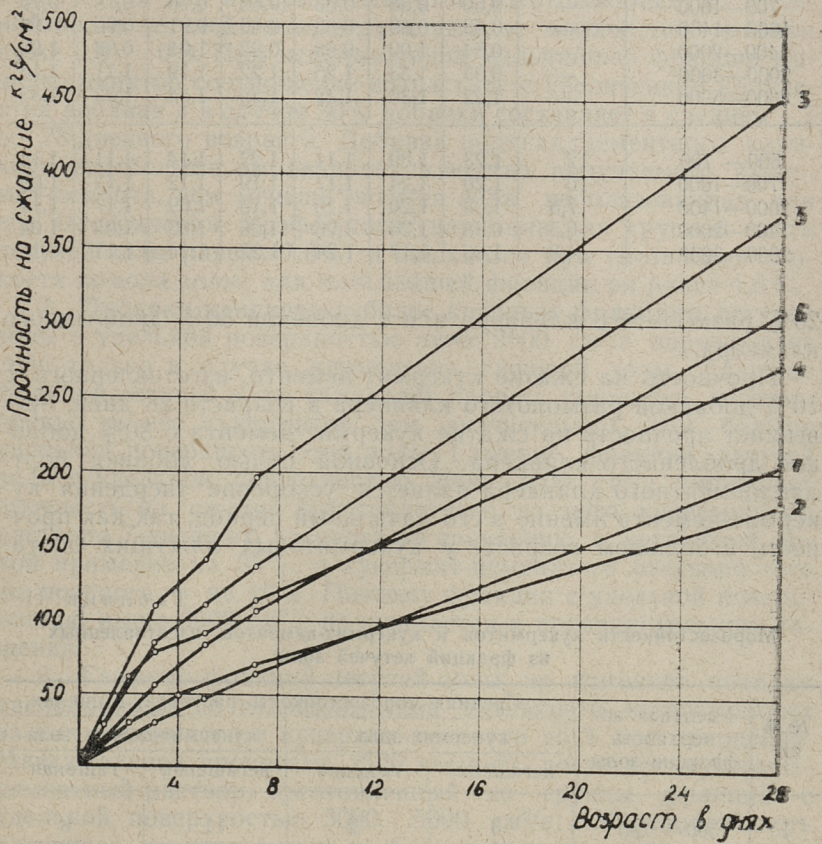
Гашение золы выравнивает эффективность добавки клинкера, причем в случае всех рассмотренных групп фракций фактическая прочность на сжатие превышает расчетную. Изменение показателей эффективности при гашении золы наибольшее у группы фракций с наименьшей удельной поверхностью.

Гашение существенно не влияет на эффективность добавки клинкера, если удельная поверхность золы превышает 2000 *см²/г*.

Кроме исследования длительного твердения растворов, определялась также их морозостойкость. Морозостойкость раствора на вяжущих, изготовленных из фракций летучей золы, определялась на образцах, твердевших 28 дней. Усредненные опытные данные по морозостойкости приведены в таблице 11. Из них видно, что морозостойкость кукермитов и кукермит-цементов с увеличением удельной поверхности фракции возрастает. Гашение золы в значительной степени снижает морозостойкость растворов, изготовленных на обоих исследованных вяжущих.

Эффективность клинкера портландцемента в значительной степени зависит от его тонкости помола. Из-за больших различий в размерах частиц используемых компонентов и относительно небольшого количества клинкера размол последнего совместно с мелкими фракциями летучей золы затруднен. Влияние как предварительного размолотого, так и дробленого клинкера на активность смешанного вяжущего изобра-

жено на фигуре 5. Из приведенного видно, что добавка предварительно размолотого клинкера в наибольшей степени повышает активность получаемого вяжущего. Если считать гидравлическую активность использованной мельчайшей фракции летучей золы достаточно постоянной, то для достижения одинаковых результатов можно за счет предварительного помола клинкера значительно уменьшить количество используемой добавки. Так, с точки зрения скорости твердения, примерно одинаковые результаты дают кукермит-цементы с добавкой




Фиг. 5. Влияние на активность кукермит-цементов предварительно размолотого или дробленого добавки клинкера:

*1* — Кукермит, молотый 2 часа, *2* — кукермит, молотый 1,5 часа, *3* — кукермит-цемент, молотый совместно с 30% добавкой молотого клинкера 2 часа, *4* — кукермит-цемент, молотый совместно с 30% добавкой дробленного клинкера 1,5 часа, *5* — кукермит-цемент, молотый совместно с 20% добавкой молотого клинкера 2 часа, *6* — кукермит-цемент, молотый совместно с 10% добавкой молотого клинкера 2 часа

Таблица 10

**Эффективность добавки портландцементного клинкера к фракциям летучей золы**

| Удельная поверхность фракции золы | Кол. воды, связанной при гашении, в % | Средние соотношения между фактической и расчетной активностями кукермит-цемента при 30% добавке клинкера в возрасте | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 7 | 28 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | | дней | | месяца | | года | | |
| 500— 700 | — | 0,45 | 0,42 | 0,42 | 0,43 | 0,48 | 0,50 | 0,47 |
| 700—1000 | — | 0,60 | 0,68 | 0,68 | 0,69 | 0,76 | 0,75 | 0,75 |
| 1000—1400 | — | 0,83 | 0,89 | 0,83 | 0,80 | 0,91 | 0,90 | 0,94 |
| 1400—2000 | — | 0,84 | 1,09 | 0,98 | 0,95 | 1,01 | 0,98 | 1,03 |
| 2000—3000 | — | 0,99 | 1,33 | 1,25 | 1,22 | 1,19 | 1,11 | 1,15 |
| 3000—5000 | — | 1,22 | 1,36 | 1,49 | 1,39 | 1,34 | 1,32 | 1.35 |
| 500— 700 | 12 | 1,23 | 1,09 | 1,11 | 1,27 | 1,14 | 1,11 | 1,14 |
| 700—1000 | 10 | 1,20 | 1,24 | 1,17 | 1,19 | 1,12 | 1,12 | 1,09 |
| 1000—1400 | 7,5 | 1,02 | 1,20 | 1,15 | 1,18 | 1,09 | 1,17 | 1,14 |
| 1400—2000 | 6,5 | 0,98 | 1,26 | 1,06 | 1,06 | 1,05 | 1,05 | 1,04 |
| 2000—3000 | 4,8 | 1,06 | 1,17 | 1,24 | 1,22 | 1,14 | 1,11 | 1,16 |

20% размолотого клинкера или с добавкой 30% дробленного клинкера.

Прочность на сжатие кукермит-цемента, изготовленного с 10% добавкой размолотого клинкера в возрасте 28 дней, превышает прочность на сжатие кукермит-цемента с 30% добавкой дробленного клинкера. Основной целью добавки портландцементного клинкера является ускорение твердения кукермит-цемента именно в его начальный период, так как прочность в большем возрасте у кукермитовых вяжущих доста-

Таблица 11

**Морозостойкость кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из фракций летучей золы**

| №№ пп | Удельная поверхность фракции золы | Средняя морозостойкость раствора, в циклах | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | кукермит зола | | кукермит-цемент зола | |
| | | негашеная | гашеная | негашеная | гашеная |
| 1 | 500— 700 | 3 | 2 | 11 | 8 |
| 2 | 700—1000 | 5 | 4 | 13 | 12 |
| 3 | 1000—1400 | 6 | 6 | 19 | 21 |
| 4 | 1400—2000 | 9 | 8 | 22 | 20 |
| 5 | 2000—3000 | 20 | 14 | 60 | 37 |
| 6 | 3000—5000 | 25 | — | 98 | — |

точна и без добавок. В качестве добавки, ускоряющей твердение в начальный период, следует применять только предварительно размолотый клинкер.

## Выводы

1. Эффективность добавки портландцементного клинкера, оцениваемая по ее влиянию на гидравлическую активность вяжущих, изготовленных на базе фракции летучей золы, тем больше, чем мельче зола. Отношение фактической активности к расчетной для кукермит-цементов, изготовленных из крупной части летучей золы, независимо от количества добавки ниже 0,6 . . . 0,8. При использовании мельчайшей фракции вышеупомянутое соотношение возрастает с увеличением количества добавки и в случае 30% добавки составляет в среднем 1,7 до 28-дневного возраста. Добавка портландцементного клинкера тем больше выравнивает качество получаемого кукермит-цемента, чем меньше летучая зола, использованная для его изготовления. Коэффициент вариации для крупной части летучей золы равен 47,6%, и снижается при увеличении тонкости помола золы; для мельчайшей фракции он равен 4,6%.

2. Добавка клинкера к более крупным фракциям летучей золы с удельной поверхностью ниже 2000 *см²/г* оправдывает себя только в случае применения гашеной золы. Гашение фракций летучей золы замедляет процесс твердения изготовленных из нее кукермитов тем значительнее, чем больше удельная поверхность этой золы. Гашение фракции летучей золы с удельной поверхностью 2000—3000 *см²/г* уменьшает прочность на сжатие изготовленного из него кукермитного раствора 7-дневного возраста по сравнению с негашеной золой примерно на 35%, а кукермит-цементного раствора того же возраста — на 10%. Поэтому фракция с удельной поверхностью выше 2000 *см²/г* не нуждается в предварительном гашении.

3. Гашение фракций летучей золы не изменяет порядка расположения по гидравлической активности изготовленных из них кукермитов и кукермит-цементов до 3 лет твердения. Максимальной прочности (570 *кгс/см²*) достигает кукермит-цементный раствор, изготовленный из группы фракций с удельной поверхностью 3000. . .5000 *см²/г*. Морозостойкость растворов, изготовленных на базе кукермитов и кукермит-цементов будет меньше, если использованная летучая зола предварительно погашена.

4. Эффективность добавки портландцементного клинкера, оцениваемая по ее влиянию на гидравлическую активность

растворов, зависит от тонкости помола использованного клинкера. Больший эффект достигается при использовании предварительно размолотого клинкера. В этом случае, исходя из скорости твердения кукермит-цемента, можно уменьшить количество добавки клинкера с 30% до 20%, а исходя из 28-дневной прочности на сжатие — до 10% по сравнению с добавкой дробленого клинкера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Х. Кикас. О технологии изготовления кукермитов. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита I. Таллин 1959.
2. В. Х. Кикас, Р. Э. Отсман, Э. Э. Когерманн. Сланцезольное вяжущее. Описание изобретения к авторскому свидетельству 185 745.

*V. Kikas, A. Hain, I. Laul, V. Soonike*

**The Influence of the Addition of Portland Cement Clinker to the Kukermites produced from Kukersite Oil Shale Fly Ash**

Summary

The article deals with physical and chemical properties of kukersite oil shale fly ash particles and fractions. The properties of binding material produced from the finest fractions of fly ash with addition of portland cement clinker were investigated. The slaked and unslaked fractions of fly ash were used herewith. The additional quantity of portland cement in binding material was 10, 20 and 30 per cent. The portland cement clinker used was in two grinding fineness. The effeciency of the addition of portland cement clinker is presented as coefficient, the fitness of fly ash fractions to the cement can be fixed by means of the same coefficient. The frost-resistance and hardening in normal condition of binding materials obtained have been determined up to the age of 3 years.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21:666.952.2:666.9.015.46.001.5

*А. А. Хайн, В. Х. Кикас*

# ФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА МЕЛЬЧАЙШЕЙ ФРАКЦИИ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

На основе проведенных исследований [1] установлено, что физико-химические показатели и гидравлические свойства фракций летучей золы сланца-кукерсита находятся в определенной зависимости от зернового состава и удельной поверхности.

В результате исследований установлено также, что рядовая летучая зола не может быть использована для изготовления различных изделий. В зависимости от вида изготовляемой детали и технологии изготовления используется только определенная часть или фракция общей летучей золы со строго определенным зерновым составом. Последний определяет с достаточной точностью химико-минералогический состав золы и ее свойства, а также пределы их изменения.

В настоящей статье рассматриваются физико-химические показатели мельчайшей фракции летучей золы и ее вяжущие свойства. Использованная мельчайшая фракция удовлетворяла требованиям, предъявляемым техническими условиями РТУ ЭССР 1348-66 и была пригодна для производства сланцезольного портландцемента. Зола отбиралась из последней ступени золоуловительных устройств — электрофильтров I очереди котельных агрегатов Прибалтийской ГРЭС. Тип котлоагрегата ТП-17, максимальная паропроизводительность 220 *т/ч* и эксплуатационная теплотворная способность использованного сланца 2400 *ккал/кг*.

## 1. Зерновой состав и удельная поверхность

Мельчайшая фракция летучей золы состоит на 80 ... 90% (от общего числа частиц) из расплавленных стекловидных шарообразных частиц [2].

Зерновой состав мельчайшей фракции определялся как при помощи воздушного классификатора, так и подсчетом частиц при помощи экранного микроскопа. Для проведения воздушной классификации была использована установка конструкции Всесоюзного теплотехнического института (ВТИ).

С помощью экранного микроскопа у отдельных проб было просчитано до 20 000 частиц. В зерновом составе, определенном воздушным классификатором и микроскопом, существенных различий не наблюдалось.

Зерновой состав мельчайшей фракции, определенный при помощи воздушного классификатора, приведен в таблице 1.

Таблица 1

**Зерновой состав мельчайшей фракции летучей золы Прибалтийской ГРЭС**

| Содержание частиц, в % (по весу) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| >30 *мк* | 25—30 *мк* | 20—25 *мк* | 15—20 *мк* | 10—15 *мк* | 5—10 *мк* | <5 *мк* |
| — | 0—4 | 0—6 | 0—10 | 20—40 | 25—50 | 15—30 |

Как видно из приведенной таблицы, мельчайшая фракция летучей золы представляет собой очень мелкий материал, содержащий в среднем свыше 90% частиц мельче 15 *мк*. Удельная поверхность 48 рассмотренных проб мельчайшей фракции различных летучих зол, зерновой состав которых не выходил за приведенные в таблице 1 пределы, имела значения по Товарову в пределах 3200 . . . 4800 $см^2/г$ и в среднем равнялась 3600 $см^2/г$.

## 2. Удельный и объемный вес

Летучая зола состоит из частиц, удельный вес которых изменяется в широких пределах [1].

Удельные и объемные веса были определены у 48 различных проб. Удельные веса мельчайшей фракции изменялись в пределах 2,65 . . . 2,71 $г/см^3$. Средний удельный вес был равен 2,69 $г/см^3$ и оставался с 99,7% вероятностью в пределах 2,68 . . . 2,70 $г/см^3$.

Насыпной объемный вес золы определялся при помощи литрового сосуда и находился в пределах 700 . . . 900 $кг/м^3$. Средний насыпной объемный вес равнялся 795 $кг/м^3$ и оставался с 99,7% вероятностью в пределах 770 . . . 820 $кг/м^3$.

Тяжелый объемный вес золы, определявшийся после 1000 ударов на столике для встряхивания, был в пределах 1000 . . . 1250 $кг/м^3$. Средний тяжелый объемный вес был равен

1120 *кг/м*$^3$ и оставался с 99,7% вероятностью в пределах 1090 . . . 1150 *кг/м*$^3$.

Из приведенного видно, что несмотря на ограниченность зернового состава и удельной поверхности в удельных и объемных весах все же наблюдаются большие различия. Причиной их, по всей вероятности, является то, что вместе с изменением размеров частиц золы изменяется в ней и содержание тяжелых компонентов, имеющих в своем составе CaO.

### 3. Содержание свободной извести и ангидрита

С увеличением тонкости летучей золы содержание свободной извести во фракциях уменьшается, а содержание $SO_3$ повышается. Изменение содержания свободной извести и $SO_3$ во фракциях рядовой летучей золы рассматривается в статье настоящего сборника «Физико-химические показатели и вяжущие свойства летучей золы сланца-кукерсита».

Содержание свободной извести в 48 пробах золы находилось в пределах 4,9 . . . 8,6%. Среднее ее содержание было 6,8% и с 99,7% вероятностью оставалось в пределах 6,4 . . . 7,2%.

Содержащийся в мельчайшей фракции $SO_3$ встречается в основном в виде ангидрита [2]. Содержание $SO_3$ у 48 проб находилось в пределах 6,0 . . . 10,6%; среднее же содержание — 8,5%, что в пересчете на ангидрит составит 14,5%. Среднее содержание $SO_3$ с 99,7% вероятностью оставалось в пределах 8,1 . . . 8,9%, что в пересчете на ангидрит составляет 13,8 . . . 15,1%.

Из приведенных данных видно, что мельчайшая фракция летучей золы содержит большое количество ангидрита и небольшое количество свободной извести. Это обстоятельство дает возможность использовать эту золу в качестве добавки к цементному клинкеру вместо гипса.

### 4. Водопотребность

Водопотребность мельчайшей фракции, характеризуемая нормальной густотой теста по ГОСТ 310-60, находилась в пределах 25,0 . . . 27,0%. При помоле золы в лабораторной шаровой мельнице в течение одного часа ее удельная поверхность увеличилась на 10 . . . 20% и вместе с этим примерно на 0,5% возросла ее водопотребность.

Водопотребность мельчайшей фракции в растворе, изготовленном в соответствии с требованиями ГОСТ 310-41, при

соотношении смеси 1:3 (вяжущее : вольский песок) была низкой. Среднее водовяжущее отношение при расплыве раствора 12,5 . . . 13,5 *см* равнялось 0,34. Размол золы увеличивает ее водопотребность и водовяжущее отношение; последнее в среднем составляет 0,36 при среднем расплыве раствора 13,1 *см*. При помоле золы совместно с 20% добавкой клинкера водопотребность раствора еще более увеличивается — водовяжущее отношение равно в среднем 0,38.

Водопотребность мельчайшей фракции при изготовлении теста и раствора нормальной консистенции зависит от тонкости золы и активности содержащейся в ней свободной извести. Чем активнее свободная известь, тем быстрее она гидратируется и связывает введенную воду.

## 5. Сроки схватывания и равномерность изменения объема

Сроки схватывания мельчайшей фракции и равномерность изменения объема определялись в соответствии с требованиями, предъявляемыми к тесту нормальной консистенции ГОСТом 310-60. Количество воды, необходимое для получения теста нормальной консистенции, и сроки схватывания фракции приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Сроки схватывания мельчайшей фракции летучей золы Прибалтийской ГРЭС**

| Вид золы | Средняя удельная поверхность, $см^2/г$ | Количество воды для нормальной консистенции, в % | Сроки схватывания | |
|---|---|---|---|---|
| | | | начало *час мин* | конец *час мин* |
| Натуральная | 3600 | 25,0—27,0 | $2^{00}$—$3^{15}$ | $4^{30}$—$7^{30}$ |
| Молотая | 4000 | 25,5—27,5 | $1^{30}$—$3^{00}$ | $2^{30}$—$6^{00}$ |

Равномерность изменения объема мельчайшей фракции оценивалась при помощи лепешек, изготовленных из теста нормальной консистенции. Лепешки испытывались после 24-часового предварительного твердения во влажной среде четырьмя различными способами:

а) 27 дней во влажной среде,
б) 27 дней в воде,
в) 4 часа в атмосфере пара при +100°С,
г) 4 часа в воде при +100°С.

Для опытов использовалась зола как в натуральном, так и в размолотом виде. Мельчайшая фракция как в натуральном, так и в размолотом виде не удовлетворяла ни в одном случае требованиям, предъявляемым к равномерности изменения объема. Лепешки, которые испытывались при +100°С, разрушались почти полностью, другие же сильно растрескивались и искривлялись. Это говорит о том, что свободная известь и ангидрит, содержащиеся в мельчайшей фракции, образуют новые сильно расширяющиеся соединения, которые и разрушают относительно малопрочное тесто.

## 6. Расширение

Содержащиеся в золе свободная известь и ангидрит образовались при высокой температуре и обладают малой активностью. С водой они реагируют медленно, медленно происходит и образование расширяющихся соединений гидроокиси кальция и гидросульфоалюминага кальция. Это обстоятельство вызывает длительное расширение теста, изготовленного из золы. Для выяснения величины и продолжительности изменения объема определялось линейное расширение теста, изготовленного из мельчайшей фракции.

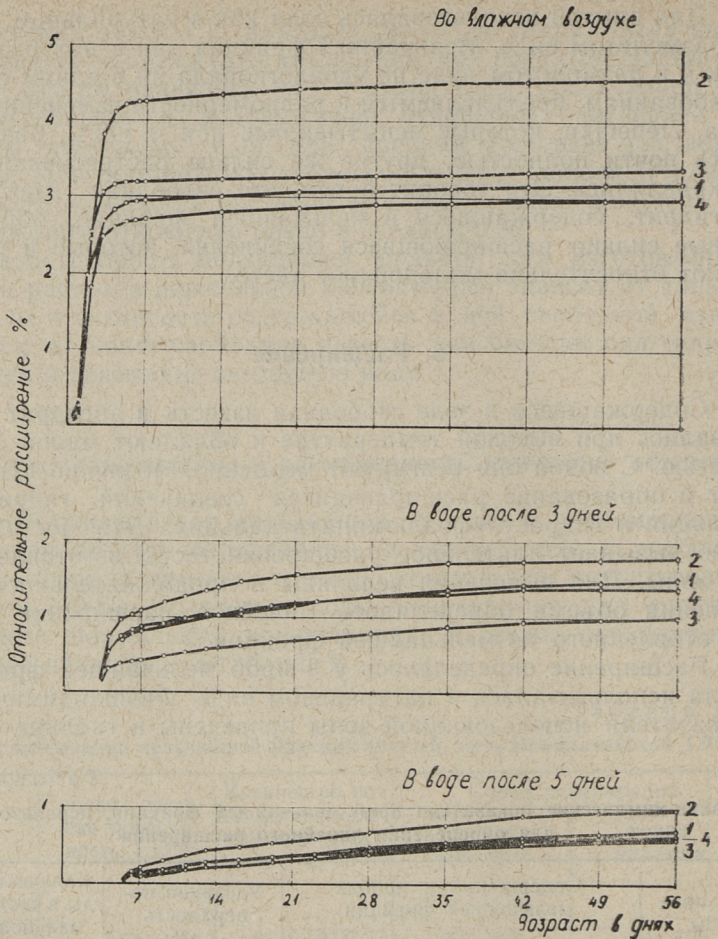
Расширение определялось у 4 проб мельчайшей фракции. Зола использовалась в натуральном виде. Физико-химические показатели использованной золы приведены в таблице 3.

Таблица 3

**Физико-химические показатели проб мельчайшей фракции, использованной для определения линейного расширения**

| № пробы | Содержание в пробах мельчайшей фракции | | Удельная поверхность, $см^2/г$ | Количество воды в тесте нормальной консистенции, % |
|---|---|---|---|---|
| | $CaO_{своб}$, % | $CaSO_4$, % | | |
| 1 | 6,8 | 14,3 | 3450 | 25,0 |
| 2 | 6,3 | 16,7 | 4200 | 25,0 |
| 3 | 6,9 | 15,6 | 3350 | 25,0 |
| 4 | 8,4 | 10,2 | 3200 | 26,0 |

Линейное расширение определялось на образцах размером 4×4×16 *см*, изготовленных из теста нормальной консистенции. К освобождению от форм и измерениям образцов приступали через час после окончания схватывания. Удлинение определялось с точностью до 0,01 *мм*. Образцы хранились в насыщенной влагой среде и в воде.




Фиг. 1. Расширение теста, изготовленного на базе мельчайшей фракции летучей золы, во влажном воздухе и в воде:

*1* — мельчайшая фракция с удельной поверхностью 3450 *см²/г*; *2* — мельчайшая фракция с удельной поверхностью 4200 *см²/г*; *3* — мельчайшая фракция с удельной поверхностью 3350 *см²/г*; *4* — мельчайшая фракция с удельной поверхностью 3200 *см²/г*

В воду помещались образцы после трех- и пятидневного твердения во влажной среде. В каждом режиме хранилось по 2 образца; результаты опытов являются средними. Ход линейного расширения до 56 дней изображен на фигуре 1, а величина общего расширения и продолжительность его приведены в таблице 4.

Наибольшее линейное расширение во влажной среде наблюдалось у золы № 2, которая имела наибольшую удельную

Таблица 4

**Линейное расширение проб мельчайшей фракции летучей золы во влажной среде и в воде**

| Способ хранения | № пробы | Величина линейного расширения, % | Продолжительность расширения, в днях |
|---|---|---|---|
| Во влажной среде | 1 | 3,40 | 65 |
| | 2 | 4,75 | 72 |
| | 3 | 3,74 | 85 |
| | 4 | 2,99 | 56 |
| Комбинированное хранение: 3 дня во влажной среде +131 день в воде | 1 | 2,67+1,74=4,41 | 92 |
| | 2 | 3,82+2,03=5,85 | 100 |
| | 3 | 3,06+1,25=4,31 | 120 |
| | 4 | 2,49+1,39=3,88 | 59 |
| Комбинированное хранение: 5 дней во влажной среде + 128 дней в воде | 1 | 2,92+0,91=3,83 | 85 |
| | 2 | 4,21+1,13=5,34 | 81 |
| | 3 | 3,19+0,61=3,80 | 110 |
| | 4 | 2,67+0,60=3,27 | 50 |

Примечание: Расширение считалось оконченным тогда, когда на протяжении последующих 14 дней длина образца не изменялась.

поверхность и высокое содержание $SO_3$. Меньшее расширение как по величине, так и по продолжительности было у золы № 4, которая имела наименьшую удельную поверхность и содержала наименьшее количество ангидрита. При хранении в воде порядок зол в части величины расширения и продолжительности существенно не изменялся, однако продолжительность расширения увеличивалась. Из результатов опытов видно, что на расширение влияет, в основном, содержание в золе ангидрита и тонкость (удельная поверхность) золы, которые находятся между собой в определенной зависимости. Между содержанием свободной извести и расширением, в случае рассмотренных зол, явной зависимости не было.

### 7. Гидравлическая активность

Гидравлическая активность проб мельчайшей фракции определялась по прочности образцов из пластичного раствора на сжатие. Раствор изготовлялся при соотношении смеси 1:3 (вяжущее : вольский песок) в соответствии с требованиями ГОСТ 310-41. Расплыв конуса равнялся 12,5...13,5 *см*. Об

разцы изготовлялись кубической формы, размером 4×4×4 *см*. Твердение раствора осуществлялось во влажной среде и в воде при +20°С. Образцы помещались в воду после предварительного твердения во влажном воздухе и испытывались в возрасте 28 дней.

Пробы мельчайшей фракции испытывались в следующем состоянии:

а) зола в натуральном виде,
б) зола в молотом виде,
в) зола, молотая совместно с добавкой 20% портландцементного клинкера.

Помол золы проводился в лабораторной шаровой мельнице в течение часа. Удельная поверхность золы увеличилась при помоле на 10...20%. Удельная поверхность вяжущего при совместном помоле с добавкой клинкера увеличилась на 10%. Увеличение удельной поверхности при помоле было выше у относительно более крупных зол. Для проведения опытов использовалось 48 различных проб золы.

Мельчайшая фракция обладает уже в натуральном виде сравнительно высокой гидравлической активностью, что видно из приведенных в таблице 5 данных.

В среднем прочность на сжатие раствора в возрасте 7 дней равнялась 51 *кгс/см²* и в возрасте 28 дней 160 *кгс/см²*. Прочность на сжатие в возрасте 7 дней составляет от 28-дневной прочности 32%. Относительная прочность на сжатие размо-

Таблица 5

**Прочность на сжатие раствора, изготовленного на базе натуральной мельчайшей фракции**

| Наименование показателя | | Раствор твердел | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | во влажном воздухе, дней | | | | | в воде до 28 дней, начиная с возраста, дней | | |
| | | 3 | 5 | 7 | 14 | 28 | 3 | 5 | 7 |
| Прочность на сжатие *кгс/см²* | мин. | 14,7 | 20,4 | 31 | 65 | 98 | 0 | 16,1 | 64 |
| | макс. | 42 | 52 | 89 | 142 | 223 | 132 | 197 | 176 |
| | средн. | 27 | 37 | 51 | 94 | 160 | 62 | 111 | 111 |
| Средняя относительная прочность на сжатие, % | | 17 | 23 | 32 | 59 | 100 | 39 | 69 | 69 |
| Коэффициент вариации, % | | 22 | 20 | 25 | 14 | 18 | 53 | 35 | 26 |

лотой крупной части летучей золы равна в среднем 12% и мелкой фракции 18%. Из приведенного видно, что мельчайшая фракция даже в неразмолотом состоянии твердеет значительно быстрее, чем другие виды летучей золы. Помол мельчайшей фракции на ход твердения изготовленного из нее раствора существенно не влияет. Результаты испытаний 48 зол приведены в таблице 6.

Таблица 6

**Прочность на сжатие раствора, изготовленного на базе размолотой мельчайшей фракции**

| Наименование показателя | | Раствор твердел | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | во влажном воздухе, дней | | | | | в воде до 28 дней, начиная с возраста, дней | | |
| | | 3 | 5 | 7 | 14 | 28 | 3 | 5 | 7 |
| Прочность на сжатие, *кгс/см²* | мин. | 20 | 29 | 39 | 86 | 142 | 6,9 | 61 | 83 |
| | макс. | 43 | 59 | 79 | 154 | 230 | 157 | 160 | 177 |
| | средн. | 30 | 42 | 57 | 115 | 186 | 79 | 115 | 135 |
| Средняя относительная прочность на сжатие, % | | 16 | 23 | 31 | 62 | 100 | 42 | 62 | 73 |
| Коэффициент вариации, % | | 16 | 18 | 16 | 14 | 10 | 44 | 22 | 15 |

По сравнению с неразмолотой золой (таблица 5) можно отметить небольшое снижение относительной скорости твердения и повышение водостойкости раствора. Кроме того, помол золы уменьшает колебания прочности раствора на сжатие, что выражается в снижении коэффициента вариации. Следовательно, кратковременный помол золы, увеличивающий удельную поверхность на 10...20%, повышает гидравлическую активность получаемого вяжущего.

В таблице 7 приведены результаты испытаний вяжущих, изготовленных из тех же зол с 20% добавкой клинкера. Зола размалывалась совместно с предварительно размельченным клинкером.

При сравнении приведенных опытных данных с опытными данными по натуральной золе (таблица 5) и данными, полученными при исследовании размолотой золы (таблица 6), видно, что небольшая добавка клинкера еще более повышает качество получаемого вяжущего. По сравнению с размолотой

Таблица 7

**Прочность на сжатие раствора, изготовленного на базе мельчайшей фракции, молотой совместно с 20% добавкой клинкера портландцемента**

| Наименование показателя | | Раствор твердел | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | во влажном воздухе, дней | | | | | в воде до 28 дней, начиная с возраста, дней | |
| | | 1 | 3 | 7 | 14 | 28 | 1 | 3 |
| Прочность на сжатие, *кгс/см²* | мин. | 10,2 | 34 | 60 | 94 | 154 | 108 | 93 |
| | макс. | 29 | 73 | 112 | 184 | 237 | 203 | 180 |
| | средн. | 14,7 | 49 | 80 | 132 | 194 | 153 | 146 |
| Средняя относительная прочность на сжатие, % | | 8 | 25 | 41 | 68 | 100 | 79 | 75 |
| Коэффициент вариации, % | | 21 | 16 | 12 | 12 | 9 | 13 | 14 |

золой средняя прочность на сжатие в возрасте 7 и 28 дней повышается на 40 и на 4%. Средняя прочность на сжатие раствора в возрасте 7 дней была равна 80 *кгс/см²*, что составило 41% от прочности в возрасте 28 дней. Принимая водостойким раствор, сохранивший 75% прочности, видим, что раствор, изготовленный на базе размолотой золы с добавкой клинкера, достиг водостойкости в возрасте 1 дня. При использовании неразмолотой и размолотой золы раствор не достигал водостойкости и в возрасте 7 дней. При твердении раствора на золе с добавкой клинкера во влажном воздухе коэффициент вариации уменьшился по сравнению с размолотой золой в возрасте 7 дней на 4% и в возрасте 28 дней на 1%.

Таблица 8

**Коэффициенты корреляции зависимости физических показателей от прочности на сжатие мельчайшей фракции**

| Продолжительность твердения раствора, в днях | Коэффициент корреляции | | |
|---|---|---|---|
| | Удельная поверхность | $CaO_{своб}$ | $CaSO_4$ |
| 3 ... 5 | 0,53 | 0,30 | 0,62 |
| 5 ... 10 | 0,65 | —0,02 | 0,49 |
| 10 ... 14 | 0,60 | —0,24 | 0,39 |
| 14 ... 28 | 0,80 | —0,43 | 0,29 |

Для нахождения зависимости между физическими показателями и вяжущими свойствами мельчайшей фракции был использован статистический метод расчета — корреляционный анализ. Расчитанные коэффициенты корреляции приведены в таблице 8.

Из приведенного видно, что на прочность при сжатии мельчайшей фракции большее влияние оказывает удельная поверхность и ангидрит. При увеличении продолжительности твердения раствора увеличивается связь между прочностью на сжатие раствора и крупностью золы. Связь между содержанием ангидрита и прочностью на сжатие раствора ослабевает с увеличением возраста раствора. Меньше всего прочность раствора связана с содержанием в золе свободной извести.

## 8. Морозостойкость

Морозостойкость мельчайшей фракции оценивалась по изменению прочности на сжатие пластичного раствора. Образцы размером 4×4×4 *см* твердели до 28-дневного возраста во влажной среде. Затем образцы помещались в воду и после насыщения их водой приступали к опытам по морозостойкости. Продолжительность цикла замораживания составляла 16 часов: замораживание при —18 до —22°С — 8 часов и оттаивание при +14 до +20°С — 8 часов. Образцы испытывались при различном числе циклов и морозостойкость характеризовалась соотношением между прочностями на сжатие замороженных и незамораживавшихся образцов. Для опытов использовали 32 пробы мельчайшей фракции в натуральном и размолотом виде. Полученные результаты приведены в виде усредненных данных в таблице 9.

Таблица 9

**Морозостойкость растворов, изготовленных из мельчайшей фракции**

| Вид золы | Наименование показателей | Число циклов замораживания | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 25 | 35 | 50 |
| Натуральная | Прочность на сжатие, в *кгс/см²*, | 165 | 148 | 143 | 133 | 115 | — | — |
| | в % | 100 | 89 | 87 | 81 | 69 | — | — |
| Размолотая | Прочность на сжатие, в *кгс/см²*, | 170 | — | — | 154 | 138 | 111 | 100 |
| | в % | 100 | — | — | 91 | 80 | 63 | 52 |

Раствор, изготовленный из мельчайшей фракции в натуральном виде, выдерживал 15-кратное замораживание и оттаивание. Размол золы увеличивал морозостойкость раствора на 10 циклов.

## Выводы

1. Физические показатели мельчайшей фракции летучей золы:

а) содержание частиц, размером до 15 *мк* — свыше 90%;

б) удельная поверхность — 3200—4800 *см²/г*, средняя — 3600 *см²/г;*

в) удельный вес — 2,65—2,71 *г/см³*, средний — 2,69 *г/см³;*

г) насыпной объемный вес — 700—900 *кг/м³*, средний — 795 *кг/м³;*

д) тяжелый объемный вес — 1000—1250 *кг/м³*, средний — 1120 *кг/м³;*

е) содержание свободной извести — 4,9—8,6%, среднее — 6,8%;

ж) содержание $SO_3$ 6,0—10,6%, среднее — 8,5%.

2. Мельчайшая фракция и изготовленные из нее путем помола вяжущие не обладают равномерным изменением объема. Линейное расширение теста, изготовленного из мельчайшей фракции, во влажной среде достигает 4,75% и продолжается до 85 дней. При комбинированном хранении во влажной среде и в воде тесто расширяется до 5,85% и расширение продолжается до 120 дней.

3. Водопотребность раствора, изготовленного на базе мельчайшей фракции, невелика. Водовяжущее отношение в растворе 1:3 (зола : вольский песок) при использовании необработанной золы в среднем равно 0,34, при помоле в течение 1 часа — 0,36 и совместно с 20% добавкой клинкера — 0,38.

4. Гидравлическая активность проб из мельчайшей фракции в среднем равна 160 *кгс/см²* после помола золы в течении 1 часа — 186 *кгс/см²* и после совместного помола с 20% добавкой клинкера — 194 *кгс/см²*. Размол золы усредняет ее качество, коэффициент вариации в случае натуральной золы составляет 18%, после помола — 10% и после совместного помола с 20% добавкой клинкера — 9%. Помол золы незначительно улучшает водостойкость раствора и она не достигается даже в 7-дневном возрасте. При использовании вяжущего, изготовленного с добавкой 20% клинкера, раствор достигает водостойкости в возрасте 1 дня.

5. Раствор, изготовленный из мельчайшей фракции, вы-

держивает в среднем 15 циклов замораживания; помол золы увеличивает морозостойкость раствора в среднем на 10 циклов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Х. Кикас. О технологии изготовления кукермитов. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита I. Таллин 1959.
2. Э. Ю. Пиксарв. О составе, процессе твердения и вяжущих свойствах мелких фракций летучей золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита, диссертация. Таллин 1965.

*A. Hain, V. Kikas*

## The Physical and Binding Properties of the Finest Fraction of Kukersite Oil Shale Fly Ash

### Summary

The authors present data on average values of the granulometric composition, specific surface, specific weight, volume-weight, content of free lime and $SO_3$, their limits of alternation, of the finest fraction of kukersite oil shale fly ash. The soundness and the expansion of the finest fraction in water and in air have been examined. Compressive strength and water-requirement of mortar, water-resisting properties and frost-resistance have been examined on 48 kinds of the finest fraction of fly ash. At that natural ashes, ground fly ashes and ground fly ashes with 20 per cent addition of portland cement clinker have been used. The minimum, maximum, average and relative values, and coefficients of variation have been stated.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21:666.9.015.7+666.944.21:666.9.015.7.46

*В. Х. Кикас, И. А. Лаул, А. А. Хайн*

# КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ И РАСШИРЕНИЕ КУКЕРМИТНЫХ И КУКЕРМИТ-ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Установлено [1], что для изготовления сланцезольных вяжущих, т. н. кукермитов и кукермит-цементов из фракций летучей золы горючих сланцев наиболее пригодной является мелкая фракция, размер частиц которой находится, в основном, в пределах 15—30 *мк*.

Изготовленные из мелкой фракции кукермит и кукермит-цемент могут в качестве дешевого местного строительного вяжущего, обладающего хорошими вяжущими свойствами, успешно заменить портландцемент в строительных растворах и бетонах с марками до «300».

Для углубленного изучения кинетики твердения, расширения и гидравлических свойств кукермитов и кукермит-цементов на базе мелкой фракции были изготовлены пластичные растворы четырех различных составов. Весовые соотношения смеси были следующими: 1:0; 1:1,5; 1:3 и 1:4,5.

## Примененные материалы и методика исследования

Для изготовления вяжущих использовалась мелкая фракция летучей золы, которая получалась при лабораторной воздушной сепарации крупной части летучей золы Прибалтийской ГРЭС. Крупная часть летучей золы отбиралась из циклонов НИИОГАЗ-ЦН-24 котельного агрегата типа ТП-17 при низкой и высокой нагрузках котла. Химические показатели крупной части использованной летучей золы и ее мелкой фракции приведены в таблице 1.

Кукермиты получены при размоле мелкой фракции, кукермит-цементы при совместном размоле мелкой фракции и 30% портландцементного клинкера в лабораторной стальной шаровой мельнице диаметром 50 *см*. В качестве мелющих тел использовались стальные шарики диаметром от 40—60 *мм* с

Таблица 1

**Химические показатели использованных крупной части летучей золы и ее мелкой фракции**

| №№ пп | Крупная часть летучей золы, отобранная из циклонов НИИОГАЗ-ЦН-24, с содержанием | | | Мелкая фракция той же золы, полученная путем воздушной сепарации, с содержанием | |
|---|---|---|---|---|---|
| | при нагрузке, т/час | $CaO_{своб}$, % | $CaSO_4$, % | $CaO_{своб}$, % | $CaSO_4$, % |
| 1 | 110 | 19,3 | 9,2 | 14,2 | 11,3 |
| 2 | 210 | 20,8 | 7,4 | 13,9 | 10,3 |

общим весом 20 *кг*. Продолжительность размола была выбрана равной 0,5; 1,0 и 2,0 часа.

Прочность на сжатие растворов оценивалась на основе пластичного раствора. Раствор подвергался твердению как во влажном воздухе, так и в комбинированных условиях — путем предварительного твердения во влажном воздухе с последующим твердением в воде до 28 дней. На базе раствора при составе смеси 1:0 и 1:1,5 были изготовлены образцы размером 3×3×3 *см*, при соотношениях смеси 1:3 и 1:4,5 размером 4×4×4 *см*.

Для определения расширения растворов применялись образцы в кольце Ле-Шателье. Расширение растворов определялось во влажном воздухе, в воде и в комбинированных условиях при различной продолжительности предварительного хранения во влажном воздухе и последующего хранения в воде.

## Влияние тонкости помола на свойства кукермита и кукермит-цемента

Исследования влияния тонкости помола вяжущего в растворах и бетонах показали, что оптимальная тонкость помола зависит от очень многих факторов, как-то: вида вяжущего, продолжительности твердения и соотношения смеси в растворах и бетонах.

В данной исследовательской работе не исходили из определенной тонкости помола, а изучалось влияние 0,5; 1,0 и 2,0-часового размола на свойства вяжущих. Удельная поверхность полученных вяжущих была в пределах 2300—5200 $см^2/г$ (пневматический метод Товарова).

Летучие золы, образующиеся при пылевидном сжигании горючих сланцев, требуют для разрушения оплавленных зерен

тонкого помола. Оплавленная оболочка и пористое ядро зерен являются характерной особенностью зол, получаемых при пылевидном сжигании, при котором очень мелкие частицы сланца, пролетающие с большой скоростью сквозь зону высоких температур, успевают оплавиться только с поверхности. Подобный характер строения зерен подтверждается также изменением удельного веса золы при помоле. С увеличением тонкости помола удельный вес увеличивается. Например, в случае золы, отобранной при высокой нагрузке котла и подвергнутой 0,5; 1,0 и 2,0-часовому помолу, удельный вес кукермита равнялся соответственно 2,76; 2,86 и 2,92 *г/см*$^3$. Наличие на поверхности зерен оплавленных оболочек задерживает их гидратацию, гашение свободной окиси кальция внутри зерен и образование гидросульфоалюмината кальция.

Ход твердения кукермитовых и кукермит-цементных растворов изображен на фигурах 1 и 2. Относительная скорость твердения кукермита ($R_7/R_{28}$) зависит как от тонкости помола вяжущего, так и от весового состава смеси. В случае жирных смесей относительная скорость твердения пропорциональна (0,26—0,35), а в случае тощих смесей (0,20—0,13) обратно пропорциональна тонкости помола вяжущего.

Удельный расход* кукермита, рассчитанный по прочностям на сжатие в возрасте 28 дней, в случае зол, отобранных при низких нагрузках котла, снижался с повышением тонкости помола (2820— 5200 *см*$^2$*/г*) соответственно с 8,7 до 5,1. В случае зол, отобранных при высоких нагрузках котла, удельный расход кукермита с повышением тонкости помола (2290—4540 *см*$^2$*/г*) уменьшался соответственно на 8,8—3,5.

Удельный расход кукермит-цемента в случае зол, отобранных при низких нагрузках котла, при увеличении тонкости помола (2560—4920 *см*$^2$*/г*) соответственно уменьшался на 5,5—2,5. В случае зол, отобранных при высоких нагрузках котла, удельный расход кукермит-цемента с увеличением тонкости помола (2370—4300 *см*$^2$*/г*) соответственно уменьшался на 3,8—2,0.

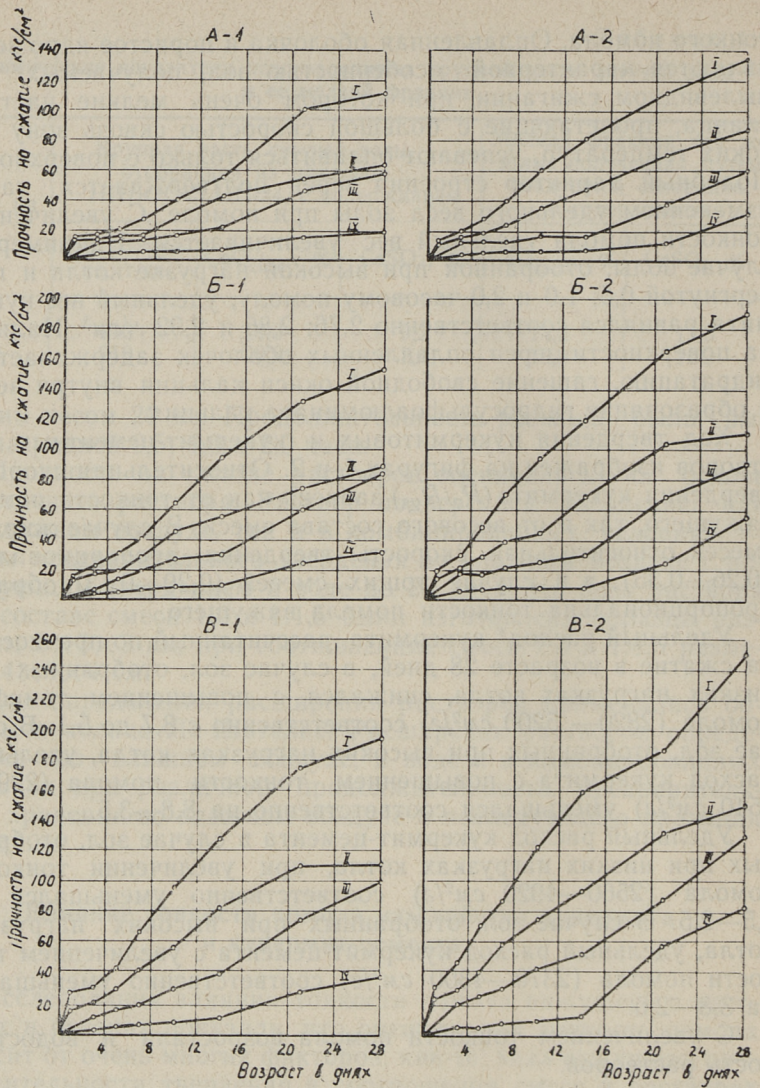
С увеличением тонкости помола возростала и водостойкость растворов.

### Кинетика твердения и гидравлические свойства растворов

Ход твердения смесей кукермитных растворов 1:0; 1:1,5; 1:3 и 1:4,5 изображен на фигуре 1.

Относительная скорость твердения растворов ($R_7$ $R_{28}$) при

* Показатель удельного расхода определялся как отношение расхода вяжущего на 1 *м*$^3$ раствора к прочности, в *кгс/см*$^2$.




Фиг. 1. Прочность и скорость твердения кукермитного раствора с применением кукермита, изготовленного из мелкой фракции летучей золы:

*А* — помол кукермита в течение 0,5 часа (в лабораторной шаровой мельнице); *Б* — помол кукермита в течение 1 часа; *В* — помол кукермита в течение 2 часов. *1* — зола отобрана из циклонов при нагрузке котла 110 *т/час; 2* — зола отобрана из циклонов при нагрузке котла 210 *т/час.*

I — состав смеси 1:0 (по весу); II — состав смеси 1:1,5; III — состав смеси 1:3; IV — состав смеси 1:4,5

применении для указанных смесей зол, отобранных при низкой нагрузке котла, равнялась соответственно 0,27; 0,31; 0,22 и 0,19, в случае же использования золы, отобранной при высоких нагрузках котла, соответственно — 0,34; 0,35; 0,22 и 0,13. Следовательно, чем более тощая смесь, тем меньше относительная скорость твердения.

Соответственно, средний удельный расход кукермита в вышеупомянутых смесях при использовании зол, отобранных при низких нагрузках котла, равнялся 10,0; 9,3; 6,6 и 13,4 и в случае зол, отобранных при высоких нагрузках котла, 8,8; 7,5; 6,0 и 7,8. Из приведенных цифр явствует, что соотношение смеси 1:3 является оптимальным.

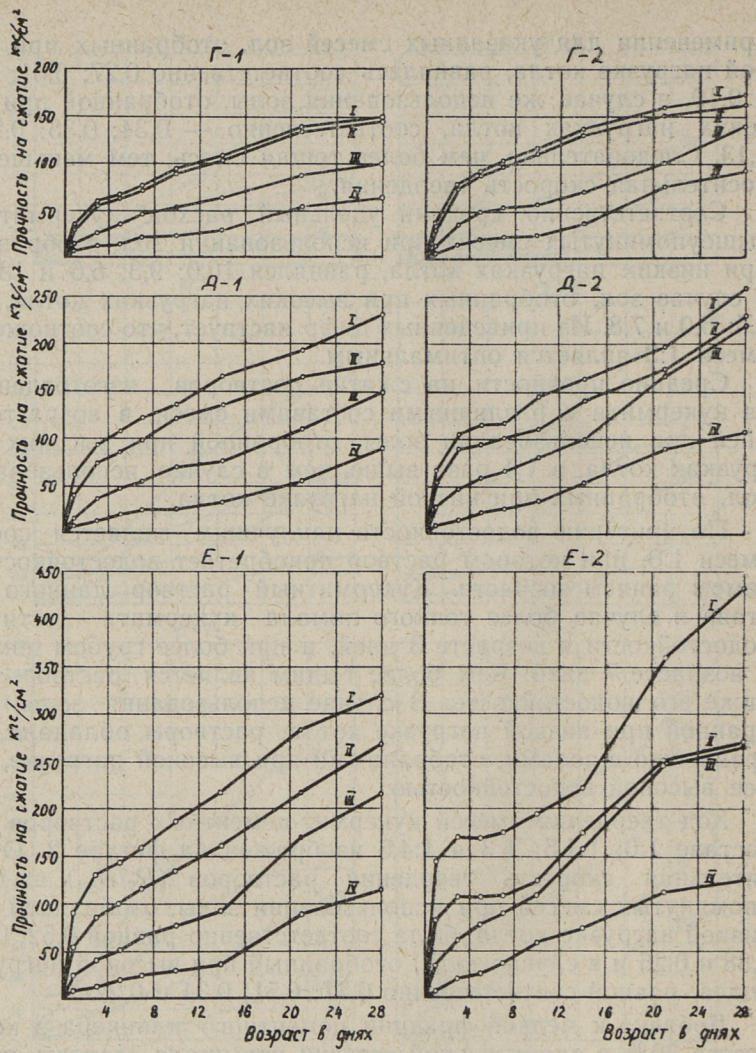
Средние прочности на сжатие растворов, изготовленных из кукермита с различными составами смеси, в возрасте 28 дней при использовании золы, отобранной при высоких нагрузках котла, в 1,4 раза выше, чем в случае использования зол, отобранных при низкой нагрузке котла.

По критерию водостойкости наилучшим является состав смеси 1:0, при котором раствор приобретает водостойкость в самом раннем возрасте. Кукермитный раствор данного состава в случае более тонкого помола кукермита достигает водостойкости в возрасте 3 дней, а при более грубом помоле в возрасте 7 дней. Чем более тощим является раствор, тем ниже его водостойкость. В случае использования золы, отобранной при низкой нагрузке котла, растворы обладали, по сравнению с золами, отобранными при высокой нагрузке, более высокой водостойкостью.

Ход твердения смесей кукермит-цементных растворов при составе 1:0; 1:1,5; 1:3 и 1:4,5 изображен на фигуре 2. Относительная скорость твердения растворов ($R_7/R_{28}$) на базе упомянутых смесей при использовании золы, отобранной при низкой нагрузке котла, была соответственно равной 0,52; 0,50; 0,38 и 0,26 и в случае золы, отобранный при высокой нагрузке котла, равной соответственно 0,47; 0,51; 0,34 и 0,22.

Добавка к мелкой фракции цементного клинкера в количестве 30% в значительной степени повышала скорость твердения растворов и увеличивала, по сравнению с кукермитом в 1,5—2,5 раза 28-дневную прочность растворов на сжатие. Прирост прочности был тем выше, чем более тощей была смесь.

При составах смеси 1:0; 1:5; 1:3 и 1:4,5 средний удельный расход кукермит-цемента для зол, отобранных при низких нагрузках котла, равнялся соответственно 7,4; 4,3; 3,8 и 4,4, в случае же зол, отобранных при высоких нагрузках котла, соответственно 6,4; 4,0; 2,7 и 3,4.




Фиг. 2. Прочность и скорость твердения кукермит-цементного раствора с применением кукермит-цемента, изготовленного при совместном помоле мелкой фракции летучей золы и портланд-цементного клинкера в количестве 30% от веса вяжущего:

*Г* — помол кукермит-цемента в течение 0,5 часа (в лабораторной шаровой мельнице); *Д* — помол кукермит-цемента в течение 1 часа; *Е* — помол кукермит-цемента в течение 2 часов.

*1* — зола отобрана из циклонов при нагрузке котла 110 *т/час; 2* — зола отобрана из циклонов при нагрузке котла 210 *т/час.*

I — состав смеси 1:0 (по весу); II — состав смеси 1:1,5; III — состав смеси 1:3; IV — состав смеси 1:4,5

28-дневная прочность на сжатие кукермит-цемента с более высокой тонкостью помола, в смесях с составом 1:0; 1:1,5; 1:3 и 1:4,5 при использовании золы, отобранной при низких нагрузках котла, равнялась соответственно 317, 256, 214 и 117 *кгс/см*$^2$.

В случае золы, отобранной при высокой нагрузке котла, 28-дневная прочность на сжатие кукермит-цемента более тонкого помола равнялась в вышеупомянутых смесях соответственно 436, 271, 269 и 124 *кгс/см*$^2$.

Кукермит-цемент при соотношении смеси 1:0; 1:1,5; 1:3 достиг водостойкости уже после однодневного твердения на воздухе.

## Расширение растворов

В случае сланцезольных вяжущих важно знать точную величину и ход расширения изготовленных из них материалов. При определении равномерности изменения объема вяжущих, изготовленных на базе летучих зол, стандартные качественные методы являются недостаточно показательными. Более ценными являются методы, позволяющие получить количественную картину изменения объема.

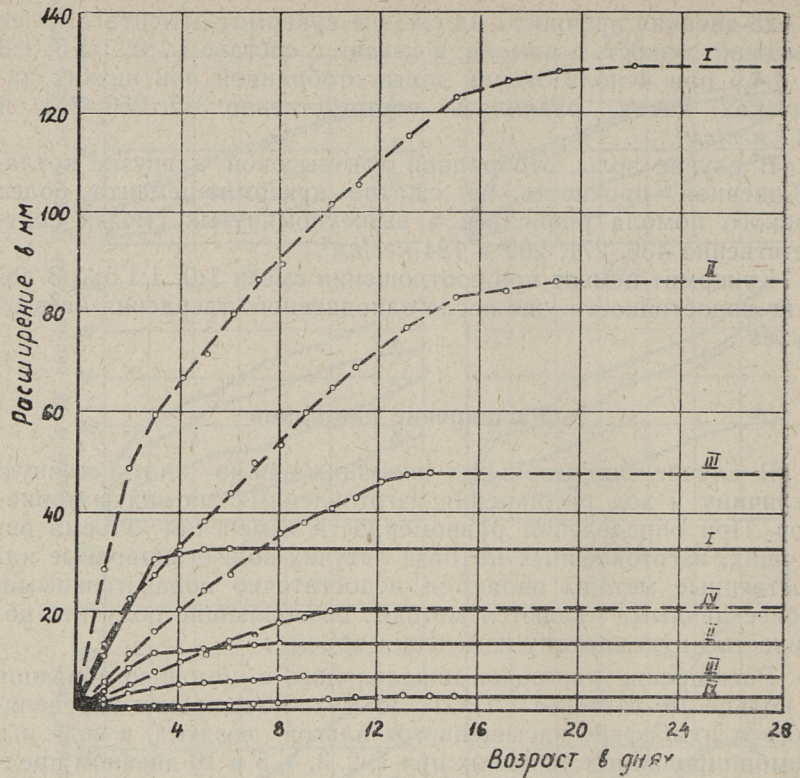
Расширение растворов определялось с помощью образцов в кольце Ле-Шателье ($H=D=30$ *мм*). Расширение определялось в атмосфере насыщенного влагой воздуха, в воде и в комбинированных условиях при 1, 2, 3, 4, 5 и 10-дневном предварительном хранении во влажном воздухе и с последующем хранением в воде.

В случае золы, отобранной при низкой нагрузке котла, кукермит обладающий меньшей тонкостью помола расширялся в смесях 1:0; 1:1,5; 1:3 и 1:4,5 в насыщенной влагой среде соответственно на 25, 16, 8 и 4 *мм* и в воде на 132, 112, 46 и 22 *мм*.

В случае золы, отобранной при высокой нагрузке котла, кукермит, обладавший меньшей тонкостью помола, расширялся в вышеупомянутых смесях в насыщенной влагой среде соответственно на 34, 18, 12 и 12 *мм* и в воде на 146, 86, 52 и 18 *мм*.

Тонкость помола кукермита оказывал небольшое влияние на расширение смесей. Расширение зависело в основном от состава смеси и было тем значительнее, чем жирнее была смесь.

На фигуре 3 изображено расширение кукермита с более высокой тонкостью помола, изготовленного из золы, отобран-

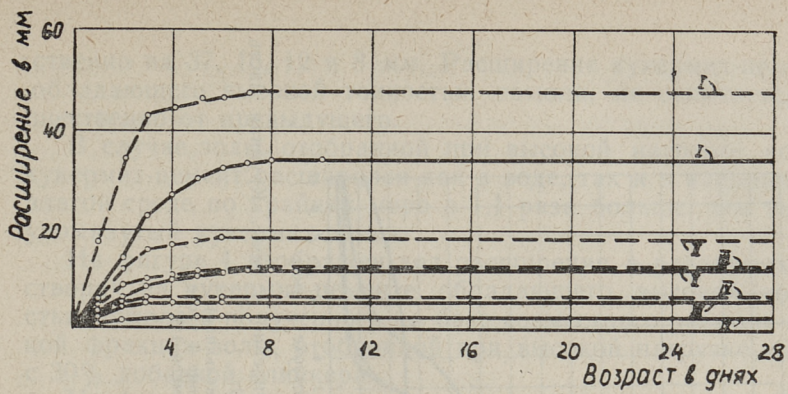



Фиг. 3. Расширение кукермитного раствора при помоле кукермита в течение 2 часов в лабораторной шаровой мельнице. Зола отобрана из циклонов при нагрузке котла 210 *т/час:*

— — — — расширение кукермит-цементного раствора в воде,
_____ расширение кукермит-цементного раствора во влажном воздухе.
I — состав смеси 1:0 (по весу); II — состав смеси 1:1,5; III — состав смеси 1:3; IV — состав смеси 1:4,5

ной при высоких нагрузках котла, в растворах различных составов как в насыщенной влагой среде, так и в воде.

На фигуре 5 изображено расширение кукермита, изготовленного на базе золы, отобранной при высокой нагрузке котла, в зависимости от тонкости помола вяжущего и состава раствора в условиях комбинированного твердения. Из приведенной фигуры видно, что тонкость помола кукермита оказывает очень большое влияние на расширение растворов, подвергавшихся твердению в комбинированных условиях. Особенно явно это проявляется в случае жирных смесей. Кукермит при менее тонком помоле в смеси 1:0 расширялся в воде




Фиг. 4. Расширение кукермит-цементного раствора при помоле кукермит-цемента в течение 2 часов в лабораторной шаровой мельнице. Зола отобрана из циклонов при нагрузке котла 210 *т/час:*

— — — — расширение кукермит-цементного раствора в воде, — — — — расширение кукермит-цементного раствора во влажном воздухе. I — состав смеси 1:0 (по весу); II — состав смеси 1:1,5; III — состав смеси 1:3; IV — состав смеси 1:4,5

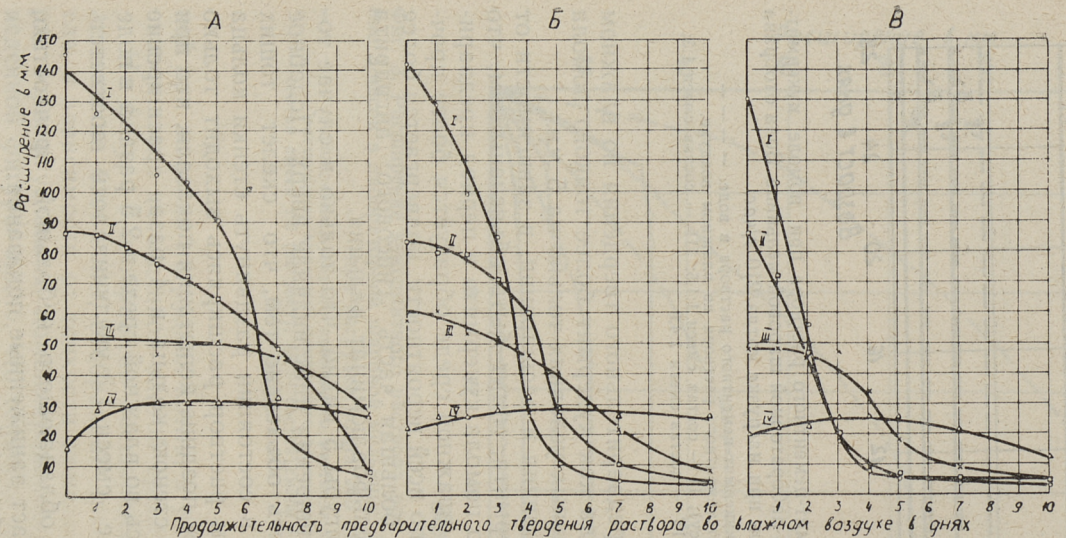
после пятидневного предварительного твердения во влажном воздухе на 92 *мм,* тогда как кукермит более тонкого помола расширялся в аналогичных условиях только на 5 *мм.*

Столь большие различия в расширении, в зависимости от тонкости помола кукермита, могут быть объяснены тем, что в случае более тонкого помола кукермита в период предварительного твердения во влажной среде образуется более прочный скелет и известь, по всей вероятности, подвергается более быстрому гашению и большая часть гипсового ангидрита связывается в гидросульфоалюминат кальция.

Из приведенной фигуры 5 видно, что только в случае тощей смеси кривая расширения идет вначале вверх. Подобное расширение может быть объяснено тем, что скелет тощих смесей непрочен и не в состоянии раздвинуть стенки кольца Ле-Шателье. При этом раствор расширяясь выходит только из торца кольца. Более поздние испытания показали, что при уменьшении толщины стенок кольца в 4 раза, расширение смеси 1:0 увеличивалось во влажной среде в 2,5 раза, а в воде в 4,3 раза, расширение смеси 1:3 увеличивалось соответственно в 2,4 и в 8 раз.

В случае скелета, обладающего небольшой прочностью, прибор Ле-Шателье даст заниженные показания.

В случае золы, отобранной при низкой нагрузке котла, кукермит-цемент, обладающий меньшей тонкостью помола, расширялся в смесях 1:0; 1:1,5; 1:3 и 1:4,5 в насыщенной влагой среде соответственно на 28, 11, 6 и 3 *мм* и в воде соответ-




Фиг. 5. Влияние предварительного твердения раствора во влажном воздухе на расширение в воде. Крупная часть золы отобрана из циклонов при нагрузке котла 210 *т/час:*

*А* — помол кукермита в течение 0,5 часа (в лабораторной шаровой мельнице).
*Б* — помол кукермита в течение 1,0 часа; *В* — помол кукермита в течение 2 часов.
I — состав смеси (по весу); II — состав смеси 1:1,5; III — состав смеси 1:3;
IV — состав смеси 1:4,5

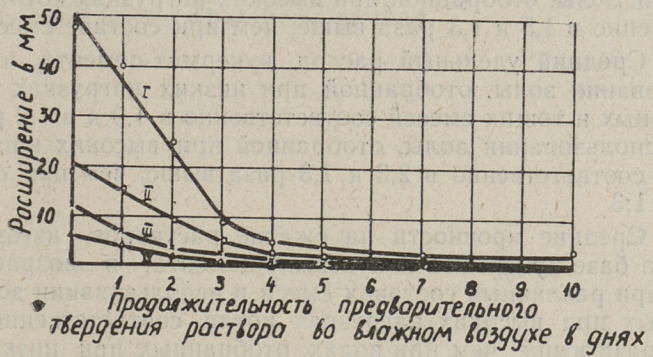
ственно на 37, 16, 12 и 8 *мм*. Расширение кукермит-цемента, обладающего высокой тонкостью помола, не отличается существенно от предыдущего.

В случае золы, отобранной при высокой нагрузке котла, кукермит-цемент расширялся как в воде, так и в насыщенной влагой среде по крайней мере в 1,1 раза больше, чем вышеупомянутый кукермит-цемент.

На фигуре 4 изображен ход расширения в различных растворах на кукермит-цементе, обладающего высокой тонкостью помола и полученного на базе совместного размола мелкой фракции золы, отобранной при высокой нагрузке котла, с 30% добавкой клинкера.

На фигуре 6 изображено расширение тех же растворов в условиях комбинированного твердения.

Влияние тонкости помола кукермитов выявилось при расширении растворов, подвергавшихся комбинированному хранению, тогда как в случае кукермит-цементных растворов подобного влияния не наблюдалось.




Фиг. 6. Влияние предварительного твердения раствора во влажном воздухе на расширение в воде при помоле кукермит-цемента в течение 2 часов в лабораторной шаровой мельнице. Зола отобрана из циклонов при нагрузке котла 210 *т/час:*

I — состав смеси 1:0 (по весу); II — состав смеси 1:1,5; III — состав смеси 1:3; IV — состав смеси 1:4,5

## Выводы

1. Кинетика твердения, гидравлическая активность и расширение растворов на кукермите и кукермит-цементе, исследовались на растворах с весовым составом 1:0; 1:1,5; 1:3 и 1:4,5.

2. Удельный расход кукермита и кукермит-цемента был

минимальным при составе смесей 1:3 (вяжущее: вольский песок).

а) Удельный расход кукермита, рассчитанный по прочностям на сжатие в возрасте 28 дней, снижался в случае зол, отобранных при низких нагрузках котла, с увеличением тонкости помола (2820—5200 $см^2/г$) соответственно на 8,7 — 5,1. В случае зол, отобранных при высокой нагрузке котла, расход уменьшался с увеличением тонкости помола (2290—4540 $см^2/г$) соответственно на 8,8 — 3,5.

б) Удельный расход кукермит-цемента уменьшался в случае зол, отобранных при низких нагрузках котла, с увеличением тонкости помола (3420—4920 $см^2/г$) соответственно на 5,5—2,5. В случае зол, отобранных при высокой нагрузке котла, расход уменьшался с увеличением тонкости помола (2370—4300 $см^2/г$) соответственно на 3,8—2,0.

3. Средний удельный расход кукермита при использовании золы, отобранной при низких нагрузках котла, у жирных и тощих смесей соответственно в 1,5 и 2,0 раза и при использовании золы, отобранной при высоких нагрузках котла, соответственно в 1,5 и 1,3 раза выше, чем при составе смеси 1:3.

4. Средний удельный расход кукермит-цемента при использовании золы, отобранной при низких нагрузках котла, у жирных и тощих смесей соответственно в 1,9 и в 1,2 раза, и при использовании золы, отобранной при высоких нагрузках котла соответственно в 2,3 и 1,3 раза выше, чем при составе смеси 1:3

5. Средние прочности на сжатие растворов, изготовленных на базе кукермита и кукермит-цемента, в возрасте 28 дней при различных составах смеси и использовании зол, отобранных при высоких нагрузках котла, соответственно в 1,4 и 1,3 раза выше, чем при золах, отобранных при низких нагрузках котла.

6. Расширение смесей, изготовленных на базе кукермитов и кукермит-цементов, как в насыщенной влагой среде, так и в воде мало зависит от тонкости помола вяжущего. Расширение тем значительнее, чем жирнее смесь.

7. Тонкость помола кукермита оказывает существенное влияние на расширение жирных смесей твердеющих при комбинированных условиях. При менее тонком помоле кукермит в жирных смесях во избежание вредных расширений в воде нуждается в более продолжительном предварительном твердении во влажной среде, чем при высокой тонкости его помола. Тонкость помола кукермит-цемента не оказывает влияния на расширение жирных смесей, твердеющих в комбинированных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Х. Кикас, Р. Э. Отсман и Э. Э. Когерманн. Сланцезольное вяжущее. Описание изобретения к авторскому свидетельству 185 745.

*V. Kikas, I. Laul, A. Hain*

## The Hardening and the Expansion of Kukermites and Kukermite Cement Mortars

Summary

The article deals with the hardening and the expansion of several mixture ratio of kukermites and kukermite cement mortars. The binding materials of the fine fraction of fly ash from the Baltic Power Plant have been examined. The rapidity of the hardening depending on the grinding fineness and the ratio of mixture has been investigated. The expansion of mortars has been fixed by Le Chatelier's method.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21.001.5

*В. Х. Кикас, А. А. Хайн, И. А. Лаул*

# СВОЙСТВА КУКЕРМИТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА БАЗЕ МЕЛЬЧАЙШЕЙ ФРАКЦИИ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Исследования показали, что с увеличением тонкости фракции летучей золы ее гидравлическая активность увеличивается настолько, что мельчайшая фракция обладает уже в натуральном виде большей активностью, чем вяжущее, изготовленное путем технологических приемов из более крупных фракции [1].

В настоящей статье рассматривается изменение вяжущих свойств мельчайшей фракции летучей золы, соответствующей требованиям РТУ ЭССР 1348-66, в зависимости от тонкости помола, продолжительности перемешивания раствора и величины водовяжущего отношения.

## 1. Гидравлическая активность мельчайшей фракции летучей золы в зависимости от тонкости помола

Для выяснения влияния тонкости помола мельчайшей фракции использовалась зола, полученная из II котлоагрегата Прибалтийской ГРЭС. Физико-химические показатели мельчайшей фракции, выбранной для опытов, были на уровне средних показателей и характеризовались следующими данными:

а) нагрузка котлоагрегата 160 *т/ч*,
б) удельная поверхность 3430 *см²/г*,
в) содержание $CaO_{своб}$ 7,4 %,
г) содержание $SO_3$ 8,1 %.

Мельчайшая фракция летучей золы подвергалась помолу в лабораторной шаровой мельнице, диаметр мельницы 50 *см*. Помол производился порциями по 3,0 *кг* при весе шаров 20 *кг*. Для изготовления раствора использовалась натуральная зола и зола, подвергавшаяся помолу в течение 1, 2, 4, 8 и 16 часов.

Кроме того, использовалась также предварительно гашеная и размолотая мельчайшая фракция. Гашение золы производилось в лабораторном автоклаве в течение 45 минут 2%-м количеством воды, при температуре 151°С. После гашения зола размалывалась в течение 4 и 8 часов.

Тонкость помола мельчайшей фракции летучей золы определялась по удельной поверхности. Удельная поверхность вяжущих, изготовленных из мельчайшей фракции при различной продолжительности размола, и их гидравлическая активность приведены в таблице 1.

Удельная поверхность вяжущего, изготовленного на базе мельчайшей фракции, увеличивается относительно больше при небольшой продолжительности помола. Относительно меньшее увеличение удельной поверхности при большей продолжительности размола может быть обусловлено уменьшением интенсивности помола из-за налипания золы на шары и слипания частиц золы между собой. При использовании предварительно гашеной мельчайшей фракции, слипание которой меньше, наблюдается значительно большее увеличение удельной поверхности.

Гидравлическая активность мельчайшей фракции определялась на пластичном растворе. Растворы изготовлялись составом 1:3 (вяжущее : вольский песок) с одной и той же удобоукладываемостью. Расплывание конуса после 30 встряхиваний столика поддерживался в пределах 12,5...13,5 *см*. Из раствора были изготовлены образцы размером 4×4×4 *см*. Твердение происходило в насыщенной влагой среде при +20°С. Для оценки водостойкости раствора образцы помещались в возрасте 3, 5 и 7 дней в воду и испытывались в возрасте 28 дней.

Чем мельче зола, тем больше водопотребность раствора. Водопотребность раствора, изготовленного на базе золы, подвергнутой размолу в течение 16 часов, возросла, по сравнению с натуральной золой, на 35%. При увеличении продолжительности помола с 8 часов до 16 удельная поверхность увеличилась сравнительно мало, только на 2%, тогда как водовяжущее отношение увеличилось до 0,43...0,47. Следовательно, изменение удельной поверхности в данном случае не характеризует степени измельчения вяжущего из-за взаимного слипания его частиц. При гашении мельчайшей фракции 2% воды удельная поверхность увеличилась на 35%, а одновременно возросло и водовяжущее отношение на 0,05.

Увеличение удельной поверхности или тонкости помола вяжущего обуславливает повышение водовяжущего отношения раствора в основном по следующим причинам:

Таблица 1

**Изменение консистенции растворных смесей, изготовленных на базе мельчайшей фракции, и твердение растворов в зависимости от тонкости помола**

| Количество воды гашения, % | Продолжительность помола, *час* | Удельная поверхность, *см²/г* | Водовяжущее отношение | Расплыв раствора на столике для встряхивания | Прочность на сжатие растворов, *кгс/см²*, при твердении образцов | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | во влажном воздухе, дней | | | | | | | в воде до 28 дней, начиная с дней | | |
| | | | | | 3 | 5 | 7 | 14 | 28 | 56 | 90 | 3 | 5 | 7 |
| — | — | 3430 | 0,35 | 13,4 | 22,2 | 34 | 49 | 108 | 194 | 325 | 430 | 31* | 118 | 136 |
| — | 1 | 3930 | 0,36 | 13,0 | 28,2 | 42 | 64 | 128 | 238 | 369 | 478 | 57* | 127 | 142 |
| — | 2 | 4340 | 0,37 | 13,1 | 31 | 48 | 67 | 138 | 244 | 432 | 480 | 83* | 128 | 139 |
| — | 4 | 5120 | 0,40 | 12,9 | 34 | 51 | 72 | 164 | 298 | 438 | 420 | 101* | 121 | 134 |
| — | 8 | 5690 | 0,43 | 12,7 | 32 | 51 | 71 | 152 | 290 | 412 | 399 | 140* | 147 | 146 |
| — | 16 | 5800 | 0,47 | 12,6 | 26,1 | 40 | 59 | 134 | 255 | 340 | 347 | 158* | 179 | 179 |
| 2 | — | 4630 | 0,40 | 13,0 | 13,0 | 21,6 | 35 | 97 | 167 | 312 | 383 | 116* | 116 | 121 |
| 2 | 4 | 6590 | 0,42 | 12,6 | 15,4 | 29,7 | 46 | 115 | 223 | 348 | 341 | 69* | 69* | 71* |
| 2 | 8 | 7290 | 0,45 | 12,8 | 12,7 | 26,1 | 41 | 103 | 216 | 318 | 339 | 102* | 108* | 109* |

Примечание: * образцы растрескались.

а) с увеличением общей поверхности частиц в раствор необходимо ввести для смачивания частиц больше воды,

б) вода связывается быстрее при гидратировании свободной извести измельченных частиц,

в) при помоле шаровидные частицы дробятся, что уменьшает расплыв раствора.

При твердении во влажном воздухе до 56 дней прочность на сжатие раствора увеличивается с увеличением продолжительности помола золы до 4 часов. При дальнейшем увеличении продолжительности помола прочность раствора на сжатие снижается. По сравнению с неразмолотой золой прочность на сжатие раствора на золе, размалывавшейся в течение 4 часов, в возрасте 3, 7 и 28 дней больше соответственно на 53, 47 и 53%. При продолжительности помола от 4 до 16 часов прочность на сжатие раствора снизилась. По сравнению с золой, размалывавшейся в течение 4 часов, прочность на сжатие раствора, изготовленного на базе золы, размалывавшейся в течение 16 часов, снизилась в возрасте 3, 7 и 28 дней соответственно на 23, 18 и 14%. Уменьшение прочности на сжатие вызвано, по всей вероятности, увеличением водовяжущего отношения. При увеличении продолжительности твердения растворов до 90 дней показатели их прочности близки по величине к максимальным показателям растворов, изготовленных на базе золы, подвергавшейся размолу в течение 1 и 2 часов. Прочность на сжатие раствора, изготовленного на базе немолотой золы, в возрасте 90 дней на 10% меньше и на базе золы, размалывавшейся в течение 16 часов, на 28% меньше максимальной прочности в том же возрасте. Из приведенного видно, что при более продолжительном твердении раствора уменьшается повышение прочности на сжатие, достигнутое размолом золы, и увеличивается снижение прочности на сжатие у зол, подвергавшихся более продолжительному помолу. Повышение при помоле гидравлической активности мельчайшей фракции тесно связано с увеличением ее удельной поверхности. Так удельная поверхность при продолжительности помола 1, 2 и 4 часа увеличилась на 15, 26 и 49% и вместе с тем гидравлическая активность соответственно на 23, 26 и 54%.

Гашение и помол золы или только ее гашение уменьшают прочность на сжатие раствора по сравнению с негашеной немолотой или молотой золой, подвергавшейся помолу той же продолжительности во всех исследованных возрастах.

Так прочность на сжатие гашеной и размолотой гашеной зол уменьшилась в возрасте 3 дней в 1,7...2,5 раза. Большое снижение прочности на сжатие наблюдалось у размолотых зол. При увеличении продолжительности твердения разница

между прочностями на сжатие гашеной и негашеной зол уменьшается. Так, прочность на сжатие раствора на базе гашеной и размалывавшейся в течение 4 и 8 часов гашеной золы в возрасте 28 дней меньше на 14, 25 и 24%, чем при использовании негашеных и подвергавшихся размолу той же продолжительности негашеных зол. Из приведенного видно, что гашение золы уменьшает прочность на сжатие раствора в начальном периоде его твердения больше и разница между прочностью на сжатие негашеной и гашеной зол уменьшается при увеличении периода твердения, но все же сохраняется. Снижение прочности на сжатие при гашении золы может быть обусловлено увеличением водовяжущего отношения и при гашении могут быть также частично разрушены содержащиеся в золе минералы клинкера, которые придают раствору прочность в начальном периоде его твердения.

Прочность на сжатие растворов на базе гашеной золы уменьшается также за счет отсутствия расширения, вызванного гашением в растворе свободной извести [2].

Влияние тонкости помола золы на водостойкость раствора приведено в таблице 2 в виде относительных прочностей на сжатие. Относительная прочность на сжатие взята по отношению к прочности раствора в возрасте 28 дней, твердевшего во влажной среде.

При оценке влияния тонкости помола на водостойкость раствора (таблицы 1 и 2) видно, что образцы, которые были

Таблица 2

**Относительная прочность на сжатие растворов при твердении в воде**

| Количество воды гашения, в % | Продолжательность помола, *час* | Относительная прочность раствора на сжатие, в % в возрасте 28 дней при твердении в воде, начиная с возраста, дней | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 3 | 5 | 7 |
| — | — | 16* | 61 | 70 |
| — | 1 | 24* | 53 | 60 |
| — | 2 | 34* | 52 | 57 |
| — | 4 | 34* | 41 | 45 |
| — | 8 | 48* | 51 | 50 |
| — | 16 | 62* | 70 | 70 |
| 2 | — | 69* | 69 | 72 |
| 2 | 4 | 31* | 31* | 32* |
| 2 | 8 | 47* | 50* | 51* |

Примечание. * Образцы имели трещины.

помещены в воду в возрасте трех дней, растрескались при всех способах изготовления вяжущего. При использовании негашеной золы относительная прочность на сжатие раствора при твердении после трехдневного возраста в воде повышается одновременно с увеличением продолжительности помола, помол же гашеной извести уменьшал относительную прочность на сжатие.

Среди образцов, помещенных в воду после 5 дней твердения во влажном воздухе, растрескались из них те, при изготовлении которых использовались вяжущие, полученные на базе размолотой гашеной золы. Прочность на сжатие растворов на гашеной золе увеличивалась при увеличении продолжительности помола. Растворы не достигли относительной водостойкости даже в возрасте 7-дней. Максимальная относительная прочность на сжатие не достигла 75%. При использовании негашеной золы относительная прочность на сжатие немолотой золы равнялась 70%, а при увеличении продолжительности размола до 4 часов снизилась до 45%. Относительная прочность раствора на сжатие при продолжительности размола равной 8 и 16 часам и помещении образцов в воду в возрасте 7 дней была равна 50 и 70%.

При использовании вяжущего, полученного при размоле гашеной извести, раствор растрескивался в воде даже после 7-дневного твердения во влажной среде.

Непродолжительный помол мельчайшей фракции больше увеличивает прочность раствора на сжатие при твердении до 28 дней, однако его относительная водостойкость в возрасте 5 и 7 дней ухудшается. При продолжительности размола 8 и 16 часов прочность раствора на сжатие снизилась во всех возрастах, тогда как относительная водостойкость, по сравнению с четырехчасовым помолом, повысилась. Помол гашеной золы уменьшил как прочность на сжатие, так и водостойкость раствора.

### 2. Влияние продолжительности перемешивания раствора

При исследовании влияния продолжительности перемешивания растворов на базе мельчайшей фракции использовались 4 вяжущих. Вяжущие изготовлялись в лабораторной шаровой мельнице при 0,5; 1; 2 и 4 часовой продолжительности помола. Данные об использованной золе и мельнице приведены в предыдущем разделе. Раствор изготовлялся при составе смеси 1:3 (вяжущее : вольский песок). Перемешивание производилось в лабораторном смесителе. Для определения влияния продолжительности перемешивания на прочность

раствора были изготовлены призматические образцы размером 4×4×16 *см*, при продолжительности перемешивания 20 и 60 оборотов. Для определения морозостойкости были изготовлены образцы кубической формы размером 4×4×4 *см* и и продолжительность перемешивания была равна 20, 60 и 200 оборотам. Влияние продолжительности перемешивания раствора на его прочность показано в таблице 3, а на морозостойкость в таблице 4. Из приведенных данных видно, что при увеличении продолжительности перемешивания раствора увеличивалось водовяжущее отношение при приблизительно равной удобоукладываемости раствора на 0,01. Прочность раствора на сжатие и на изгиб при увеличении продолжительности перемешивания также повысились, хотя и в незначительной степени. Так, прочность раствора на сжатие при 60 оборотах перемешивания повысилась, вне зависимости от продолжительности помола в возрасте от 3 до 28 дней, в среднем на 11% по сравнению с раствором, который перемешивался при 20 оборотах. Прочность на изгиб тех же растворов увеличилась на 6%. Большее повышение прочности на сжатие наблюдается в случае растворов, изготовленных на базе вяжущих, полученных в результате четырехчасового размола. Их прочность на сжатие при 60 оборотах перемешивания повысилась в среднем на 16%. Среднее соотношение между прочностью на сжатие и прочностью на изгиб растворов в возрасте 28 дней, при увеличении продолжительности перемешивания, не изменилось.

Увеличение продолжительности перемешивания растворов оказывает на их морозостойкость значительно большее влияние, чем на их прочность. Морозостойкость определялась по уменьшению прочности раствора на сжатие. Показателем морозостойкости служило соотношение между прочностями на сжатие образцов, подвергавшихся и неподвергавшихся замораживанию. Морозостойким считали раствор, сохранивший 75% от прочности на сжатие растворов, не подвергавшихся замораживанию. Морозостойкость образцов, твердевших во влажном воздухе, определялась в возрасте 2 месяцев, их испытывали после 15, 25, 35, 50, 75 и 100 циклов замораживания. Продолжительность цикла замораживания и оттаивания составляла 16 часов: 8 часов замораживание при —18°С... —22°С и оттаивание в воде в течение 8 часов при температуре +14... +20°С. Данные, приведенные в таблице 4, были получены путем интерполяции и экстраполяции результатов испытаний.

Из приведенных результатов видно, что морозостойкость раствора уменьшается при увеличении продолжительности

Таблица 3

**Влияние продолжительности перемешивания на прочность растворов, изготовленных на базе мельчайшей фракции летучей золы**

| Продолжительность помола золы, в часах | Удельная поверхность, $см^2/г$ | Водовяжущее отношение | Продолжительность перемешивания раствора в смесителе, в оборотах | Расплыв раствора на столике для встряхивания, *см* | Прочность пластичного раствора, в $кгс/см^2$, при твердении образцов во влажном воздухе в течение дней | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | на сжатие | | | | на изгиб | | | |
| | | | | | 3 | 5 | 7 | 28 | 3 | 5 | 7 | 28 |
| 0,5 | 3680 | 0,35 | 20 | 13,1 | 23,3 | 39 | 51 | 184 | 7,5 | 12,8 | 15,3 | 38 |
| 1,0 | 3930 | 0,36 | | 12,9 | 25,1 | 41 | 56 | 190 | 8,4 | 15,0 | 17,0 | 41 |
| 2,0 | 4340 | 0,38 | | 13,1 | 25,4 | 43 | 59 | 195 | 8,5 | 15,0 | 18,8 | 42 |
| 4,0 | 5120 | 0,42 | | 13,0 | 29,4 | 44 | 64 | 290 | 10,5 | 17,4 | 20,2 | 64 |
| 0,5 | 3680 | 0,36 | 60 | 13,4 | 23,7 | 39 | 57 | 194 | 8,2 | 12,1 | 15,8 | 43 |
| 1,0 | 3930 | 0,37 | | 13,1 | 25,6 | 46 | 67 | 208 | 8,4 | 14,6 | 17,2 | 41 |
| 2,0 | 4340 | 0,39 | | 13,5 | 29,2 | 46 | 70 | 215 | 10,5 | 15,2 | 18,8 | 46 |
| 4,0 | 5120 | 0,43 | | 13,2 | 33 | 53 | 79 | 318 | 12,9 | 17,1 | 22,9 | 64 |

Таблица 4

**Влияние продолжительности перемешивания растворов, изготовленных на базе мельчайшей фракции летучей золы, на морозостойкость**

| Продолжительность помола, *час* | Удельная поверхность, *см²/г* | Количество выдержанных циклов замораживания при продолжительности перемешивания раствора в смесителе, в оборотах | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 60 | 200 |
| 0,5 | 3680 | 36 | 83 | 108 |
| 1,0 | 3930 | 32 | 46 | 70 |
| 2,0 | 4340 | 22 | 41 | 47 |
| 4,0 | 5120 | 19 | 35 | 44 |

помола золы и увеличивается с увеличением продолжительности перемешивания. Снижение морозостойкости при увеличении продолжительности размола золы может быть вызвано увеличением водовяжущего отношения. При 4-часовом помоле при 20 оборотах перемешивания количество циклов замораживания снизилось на 47%. При увеличении продолжительности перемешивания до 200 оборотов морозостойкость раствора, изготовленного из золы, подвергнутой 0,5-часовому помолу, увеличилась в 3 раза, а при использовании золы, подвергнутой 4-часовому размолу, в 2,3 раза. Следовательно, при увеличении продолжительности перемешивания повышение морозостойкости раствора будет больше у золы, подвергавшейся более кратковременному размолу. Повышение морозостойкости, связанное с увеличением продолжительности перемешивания, вызвано, по всей вероятности, гомогенизацией твердой части вяжущего и более активными реакциями между растворимыми компонентами.

### 3. Влияние водовяжущего отношения

При исследовании влияния величны водовяжущего отношения, равного 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 и 0,50 на удобоукладываемость и прочность на сжатие раствора, использовались два вида вяжущего: мельчайшая фракция в натуральном виде и после часового размола. Физические показатели золы приведены в разделе I. Удобоукладываемость определялась на столике для встряхивания путем замера расплыва раствора после 30 ударов. Полученные результаты приведены в таблице 5.

Из приведенных в таблице данных видно, что при увеличении водовяжущего отношения удобоукладываемость раст-

вора, изготовленного на базе натуральной мельчайшей фракции, изменяется значительно больше, чем при использовании размолотой золы. При увеличении этого отношения на 0,05, расплывание конуса после 30 встряхиваний столика увеличился при использовании натуральной золы на 27 *мм*, а при использовании размолотой золы — на 20 *мм*. Изменение исследованных водовяжущих отношений на 0,01 изменяет расплыв раствора при использовании натуральной золы на 5 *мм*, а использовании размолотой золы — на 4 *мм*.

При повышении водовяжущего отношения на 0,05 прочность на сжатие раствора, изготовленного на базе натуральной золы, в возрасте 2 дней уменьшается на 33...40%, в среднем на 38%. С увеличением возраста раствора влияние изменения водовяжущего отношения на прочность раствора на сжатие уменьшается. Так, например, прочность на сжатие раствора в 3-, 7- и 28-дневном возрасте при увеличении водовяжущего отношения на 0,05 снижается в среднем соответственно на 35, 33 и 23%. У образцов, твердевших 6 месяцев, при увеличении водовяжущего отношения на 0,05 наблюдалось снижение прочности на сжатие в среднем на 15%.

При использовании размолотой золы увеличение водовяжущего отношения в растворе на 0,05 уменьшало прочность на сжатие в возрасте 2 дней на 28...42%, а в среднем на 34%. Уменьшение прочности на сжатие в возрасте 3, 7 и 28 дней и 6 месяцев при увеличении водовяжущего отношения на 0,05 составляло соответственно 35, 30, 21 и 13%.

Прочность на сжатие раствора в возрасте 2 дней при использовании натуральной золы изменяется при изменении водовяжущего отношения на 0,01 в среднем на 8%. При дальнейшем твердении изменение прочности раствора на сжатие в возрасте 3, 7 и 28 дней и 6 месяцев при изменении водовяжущего отношения на 0,01 было соответственно равно 7, 7, 5 и 3%. При использовании размолотой мельчайшей фракции прочность на сжатие в возрасте 2, 3, 7 и 28 дней и 6 месяцев изменяется при изменении водовяжущего отношения на 0,01 в среднем на 7, 7, 6, 4 и 3%. При сравнении вышеприведенных данных видим, что с использованием размолотой золы прочность раствора на сжатие менее чувствительна к изменению водовяжущего отношения.

Величина водовяжущего отношения оказывает большое влияние на прочность раствора на сжатие в начальный период твердения, которое уменьшается с увеличением продолжительности твердения. Величина водовяжущего отношения в растворе нормальной консистенции (расплыв в пределах 125...135 *мм*), может иметь максимальное отклонение от

Таблица 5

**Твердение растворов, изготовленных на базе мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита, при различных водовяжущих отношениях**

| Обработка золы и удельная поверхность, $см^2/г$ | Водовяжущее отношение | Расплыв раствора на столике для встряхивания, *см* | Прочность на сжатие раствора, в $кгс/см^2$, при твердении образцов во влажном воздухе в течение | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 2 дней | 3 дней | 7 дней | 28 дней | 6 месяцев |
| Натуральная 3430 | 0,30 | 10,6 | 34 | 41 | 71 | 215 | 510 |
| | 0,35 | 13,1 | 20,4 | 25,9 | 54 | 178 | 396 |
| | 0,40 | 16,2 | 13,2 | 15,7 | 36 | 137 | 336 |
| | 0,45 | 18,8 | 8,1 | 9,9 | 21,3 | 94 | 304 |
| | 0,50 | >20 | 5,4 | 7,1 | 14,0 | 74 | 264 |
| Размолотая (продолжительность помола 1 час) 3930 | 0,30 | 10,4 | 39 | 54 | 75 | 227 | 455 |
| | 0,35 | 12,1 | 24,6 | 34 | 65 | 197 | 445 |
| | 0,40 | 14,4 | 14,4 | 19,7 | 44 | 157 | 394 |
| | 0,45 | 16,5 | 10,4 | 13,3 | 26,2 | 107 | 303 |
| | 0,50 | >20 | 7,5 | 10,4 | 16,9 | 86 | 260 |

среднего значения при применении натуральной золы ±0,01 и при применении размолотой золы ±0,012. Следовательно, изменение прочности на сжатие при расплыве раствора на натуральной золе в пределах 12,5...13,5 *см* в зависимости от используемого количества воды равно в возрасте 2, 3, 7 и 28 дней соответственно ±8, ±7, ±7 и ±5%. При использовании размолотой мельчайшей фракции предыдущие показатели изменяются в соответствии с возрастом на ±8, ±8, ±7 и ±5%. Поскольку прочность на сжатие растворов, изготовленных на базе мельчайшей фракции, изменялась при испытании 48 видов зол в возрасте 28 дней в пределах 98... 223 $кгс/см^2$, то влияние водовяжущего отношения на колебания качества незначительно.

## Выводы

1. Размол мельчайшей фракции летучей золы, сопровождающийся увеличением ее удельной поверхности, вызывает, примерно пропорциональное повышение гидравлической активности золы вплоть до 50%-ного увеличения ее удельной поверхности. Однако при этом ухудшается относительная водостойкость раствора. При дальнейшем увеличении удельной поверхности гидравлическая активность уменьшается, относительная же водостойкость увеличивается. Гашение золы с по-

следующим помолом уменьшает ее гидравлическую активность по сравнению с негашеной золой и размолотой золой, обладающими той же удобоукладываемостью. Водостойкость раствора особенно ухудшается при гашении размолотой золы.

2. При увеличении продолжительности перемешивания раствора, изготовленного на базе мельчайшей фракции, прочность раствора на сжатие и на изгиб, а также его морозостойкость увеличиваются. Так при 10-кратном увеличении продолжительности перемешивания раствора на базе золы, размалывавшейся в течение 0,5 часа, морозостойкость раствора повысилась в 3 раза, а при использовании золы, размалывавшейся в течение 4 часов, в 2,3 раза. Увеличивание продолжительности помола золы при всех рассмотренных продолжительностях перемешивания уменьшает морозостойкость раствора.

3. При изменении водовяжущего отношения в пределах 0,30 . . . 0,50 на 0,01 расплыв конуса раствора изменяется в среднем при использовании натуральной золы на 5 *мм*, а в случае молотой в течение 1 часа золы — на 4 *мм*. Увеличение водовяжущего отношения на 0,01 уменьшает прочность раствора на сжатие в возрасте от 2 до 28 дней в среднем на 8 . . . 5%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Э. Когерманн. Улучшение вяжущих свойств пылевидной золы при помощи воздушной сепарации. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита I. Таллин 1959.

2. А. А. Хайн. Технология производства и свойства цементов, изготовленных с добавками мельчайшей фракции летучей золы от пылевидного сжигания сланца-кукерсита, диссертация. Таллин 1965.

*V. Kikas, A. Hain, I. Laul*

**The Properties of Kukermites produced from Kukersite Oil Shale Fly Ash Finest Fraction**

Summary

The present article deals with properties of binding materials of kukermite produced from finest fraction of kukersite oil shale fly ash. The alternations of activity depending on grin-

ding fineness, duration of mortar mixture and water-cement ratio have been investigated. The compressive strength of mortar, water-resisting properties and frost-resistance depends on the grinding fineness of the fly ash and mortar mixture duration. The water-cement ratio strength law as well as the water-cement ratio plastic consistency law have been stated.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21:666.9.015.7+666.944.21:666.9.015.67.001.5

*В. Х. Кикас, И. А. Лаул, А. А. Хайн*

# КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ КУКЕРМИТОВ И КУКЕРМИТ-ЦЕМЕНТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

На ход физико-химического процесса твердения вяжущих существенное влияние оказывает температура среды. Влияние это при различных вяжущих неодинаково и обуславливается спецификой процессов их твердения. Более ранние исследования влияния температуры на твердение сланзецольных вяжущих [1] показали, что последние весьма чувствительны к влиянию температуры и при пониженных положительных температурах ($<+10°C$) твердеют очень медленно. Указанные исследования проводились на базе летучей золы, полученной из малых котельных агрегатов. В настоящее время горючие сланцы сжигаются, в основном, в крупных котельных агрегатах (Прибалтийская ГРЭС), где условия образования золы сильно отличаются от условий ее образования в малых котельных агрегатах. Состав этих зол и их физические и вяжущие свойства существенно отличаются друг от друга.

Целью описываемого исследования являлось изучение хода твердения сланцезольных вяжущих, полученных на базе летучей золы крупных котельных агрегатов пылевидного сжигания горючих сланцев. Ход твердения изучался при температурах в интервале от 1 до 20°C. Подвергавшиеся исследованию кукермиты и кукермит-цементы изготовлялись на базе крупной части (отобранной из циклонов) мелкой фракции (полученной при лабораторной воздушной сепарации) и мелкой части (отобранной из электрофильтров) Прибалтийской ГРЭС.

Применявшийся для изготовления вяжущих клинкер отбирался на цементном заводе «Пунане Кунда». Химико-минералогический состав его приведен в таблице 1.

Помол вяжущего осуществлялся в лабораторной стальной шаровой мельнице диаметром 50 *см*. В качестве мелющих тел использовались стальные шарики диаметром от 40 до 60 *мм* и общим весом 20 *кг*. Количество размолотого материала 3 *кг*.

Кинетика твердения оценивалась по изменению прочности

Таблица 1

**Химико-минералогический состав клинкера, в %**

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $C_3S$ | $C_2S$ | $C_3A$ | $C_4AF$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21.04 | 7,30 | 4,78 | 62,28 | 4,12 | 37 | 31 | 11 | 15 |

на сжатие кубических образцов с размерами 4×4×4 *см*, изготовленных на базе пластичного стандартного раствора 1:3 (вяжущее : вольский песок). Раствор изготовлялся в лаборатории при температуре +20°С. Твердение раствора проходило в помещении с соответствующей температурой. Необходимая температура среды твердения достигалась электрическим обогревом, температура регулировалась при помощи контактного термометра и реле. Равномерность температуры в помещении обеспечивалась при помощи вентилятора. Максимальные колебания температуры в помещении находились в пределах ±0,5°С.

Гидравлическая активность кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных на базе крупной части летучей золы, исследовалась при температурах +1°, +10° и +20°С, а изготовленных из мелкой фракции и мелкой части летучей золы — при температурах +1°, +5°, +10° +15° и +20°С.

## I. Твердение кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из крупной части летучей золы

Исследуемая крупная часть летучей золы отбиралась в циклонах НИИОГАЗ-ЦН-24 III, IV, VI и XV котельных агрегатов Прибалтийской ГРЭС. Крупная часть летучей золы (содержание частиц < 30 *мк* в среднем 50%) в естественном виде является практически непригодным для использования вяжущим. Для улучшения измельчения при изготовлении кукермитов и кукермит-цементов и уменьшения объемных расширений раствора, крупная часть летучей золы подвергалась предварительному гашению 2% воды при +150°С в течение 45 минут. Гранулометрический состав зол, взятых для исследований, приведен в таблице 2, химические и физические показатели зол, подвергавшихся гашению, в таблице 3. Удельная поверхность вяжущего после двухчасового помола приведена в таблице 4 (пневматический метод Товарова).

Ход твердения раствора, изготовленного на базе кукермита и кукермит-цемента с 30% содержанием цементного клинкера, при пониженных температурах изображен на фигу-

Таблица 2

**Гранулометрический состав крупной части летучей золы**

| №№ пп | Крупная часть летучей золы отобрана: | | Количество частиц в золе, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | из котла № | при нагрузке, *т/ч* | >90 *мк* | 60—90 *мк* | 30—60 *мк* | <30 *мк* |
| 1 | XI | 215 | 24,5 | 10,6 | 22,3 | 42,6 |
| 2 | III | 180 | 7,8 | 7,6 | 26,7 | 57,9 |
| 3 | IV | 120 | 19,8 | 9,8 | 25,4 | 45,0 |
| 4 | VI | 154 | 16,4 | 11,9 | 27,5 | 44,2 |

Таблица 3

**Химические и физические показатели гашеной крупной части летучей золы**

| №№ пп | Крупная часть летучей золы отобрана: | | Удельная поверхность, $см^2/г$ | $CaSO_4$, % | $CaO_{своб}$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | из котла № | при нагрузке, *т/ч* | | | |
| 1 | XI | 215 | 2230 | 5,3 | 20,6 |
| 2 | III | 180 | 2530 | 8,2 | 19,4 |
| 3* | IV, VI | 120, 154 | 2570 | 6,6 | 19,6 |

* смешано две различных золы.

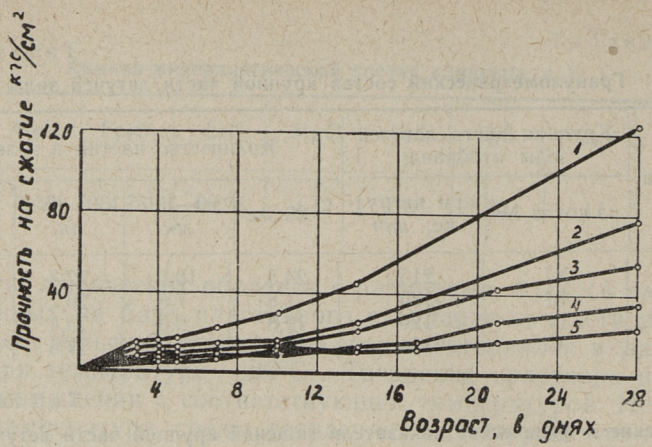
Таблица 4

**Удельная поверхность вяжущих, изготовленных на базе гашеной крупной части летучей золы**

| №№ пп | Крупная часть летучей золы отобрана: | | Удельная поверхность ($см^2/г$) вяжущего, изготовленного с добавкой, % цементного клинкера | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | из котла № | при нагрузке, *т/ч* | 0 | 20 | 30 | 40 |
| 1 | XI | 215 | 5440 | 5025 | 4760 | 4690 |
| 2 | III | 180 | 5520 | 5020 | 4875 | 4740 |
| 3 | IV, VI | 120, 154 | 5680 | 5440 | 5300 | 5080 |

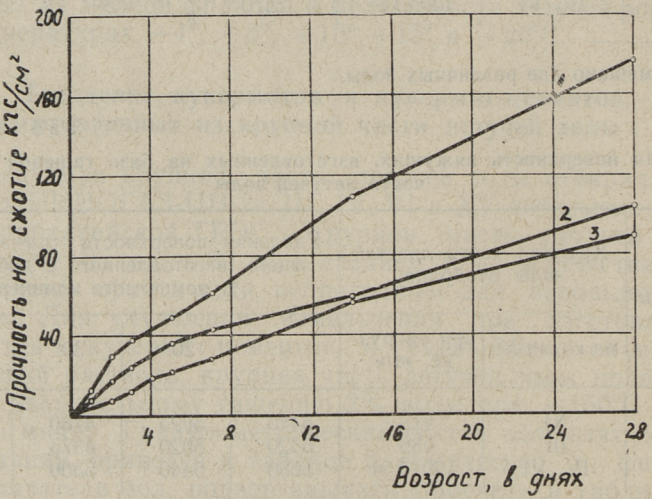
рах 1 и 2, где приведенные показатели являются арифметически средними, полученными при исследовании трех различных зол.

Относительная прочность кукермитных и кукермит-це-




Фиг. 1. Скорость твердения кукермитного раствора с применением кукермита, изготовленного из крупной части летучей золы в зависимости от температуры:

*1* — при температуре +20°С; *2* — при температуре +10°С; *3* — при температуре +1°С




Фиг. 2. Скорость твердения кукермит-цементного раствора с применением кукермит-цемента, изготовленного при совместном помоле крупной части летучей золы и портландцементного клинкера в количестве 30% от веса вяжущего в зависимости от температуры:

*1* — при температуре +20°С; *2* — при температуре +10°С; *3* — при температуре +1°С

Таблица 5

**Зависимость относительной прочности вяжущего, изготовленного из крупной части летучей золы и цементного клинкера, от продолжительности его твердения при пониженных положительных температурах**

| Состав вяжущего, в % | | Температура среды, °С | Относительная прочность на сжатие пластичного раствора, в % от 28-дневной прочности после твердения при +20°С, в течение суток во влажном воздухе | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| крупная часть летучей золы | цементный клинкер | | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 14 | 28 |
| 100 | — | 1 | — | — | — | 4 | 4 | 5 | 12 |
| 100 | — | 10 | — | — | — | 5 | 6 | 13 | 42 |
| 100 | — | 20 | — | — | 6 | 10 | 14 | 35 | 100 |
| 80 | 20 | 1 | — | — | 5 | 10 | 13 | 23 | 41 |
| 80 | 20 | 10 | 4 | 6 | 10 | 14 | 16 | 25 | 51 |
| 80 | 20 | 20 | 6 | 12 | 17 | 24 | 27 | 54 | 100 |
| 70 | 30 | 1 | — | 4 | 7 | 13 | 16 | 32 | 49 |
| 70 | 40 | 10 | 5 | 10 | 14 | 21 | 25 | 34 | 59 |
| 70 | 30 | 20 | 7 | 16 | 21 | 28 | 35 | 62 | 100 |
| 60 | 40 | 1 | — | 5 | 10 | 18 | 27 | 44 | 65 |
| 60 | 40 | 10 | 6 | 14 | 20 | 32 | 38 | 53 | 74 |
| 60 | 40 | 20 | 10 | 24 | 31 | 41 | 46 | 74 | 100 |

ментных растворов, в зависимости от продолжительности твердения при пониженных температурах показана в таблице 5.

Из приведенного на фигурах 1 и 2 видно, что по сравнению с кукермит-цементами понижение температуры среды особенное влияние оказывает на кинетику твердения кукермитов.

При снижении температуры среды твердения с +20°С до +10°С и +1°С, активность кукермита (прочность на сжатие раствора после 28-дневного твердения) уменьшилась по сравнению с активностью, определенной при +20°С, соответственно в 2,4 и 8,4 раза. Активность же кукермит-цементов, содержащих 20, 30 и 40% клинкера, при твердении в температуре +20°С — в 1,4 1,8 и 1,9 раза и при температуре ±1°С соответственно в 4,7; 7,4 и 10,6 раза выше активности кукермита.

Ход твердения кукермит- и кукермит-цементных растворов

изучался и при комбинированных условиях твердения: при различной продолжительности предварительного хранения во влажном воздухе, а затем до 28-дневного возраста — в воде.

Кукермитный раствор, подвергавшийся твердению при ±1°С и +10°С, даже после 14-дневного твердения во влажном воздухе не обладал водостойкостью и разрушался.

Уже 20% содержание в вяжущем цементного клинкера существенно улучшало водостойкость раствора. Прочность образцов, после трехдневного предварительного твердения во влажном воздухе и затем 25-дневного в воде при температуре +1°С, составляет 60% от прочности образцов, твердевших в течение 28 дней во влажном воздухе.

## II. Твердение кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных на базе мелкой фракции летучей золы

Исследуемая мелкая фракция летучей золы получалась при лабораторной воздушной сепарации летучей золы, отобранной из циклонов III, IV, VI и XI котельных агрегатов Прибалтийской ГРЭС. Гранулометрический состав, химические и физические свойства мелкой фракции летучей золы приведены в таблице 6. Удельная поверхность вяжущего после двухчасового помола приведена в таблице 7.

Ход твердения раствора, изготовленного на базе кукермита и кукермит-цемента с 30% добавкой цементного клинкера, изображен на фигурах 3 и 4.

Относительные прочности кукермитного и кукермит-це-

Таблица 6

**Гранулометрический состав, химические и физические показатели мелкой фракции летучей золы**

| №№ пп | Крупная часть летучей золы отобрана | | Мелкая фракция той же золы, полученная при лабораторной сепарации: | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | с количеством частиц в золе, в % | | | | с уд. поверхностью, $см^2/г$ | с содержанием | |
| | из котла № | при нагрузке, т/ч | >90 мк | 60—90 мк | 30—60 мк | <30 мк | | $CaSO_4$, % | $CaO_{своб}$, % |
| 1 | XI | 215 | 0,2 | 0,8 | 16,2 | 82,8 | 1472 | 7,6 | 13,0 |
| 2 | III | 180 | 0,1 | 0,7 | 15,0 | 84,2 | 1515 | 9,8 | 14,1 |
| 3 | IV, VI | 120, 154 | 0,3 | 1,4 | 17,7 | 80,6 | 1550 | 9,5 | 14,2 |

Таблица 7

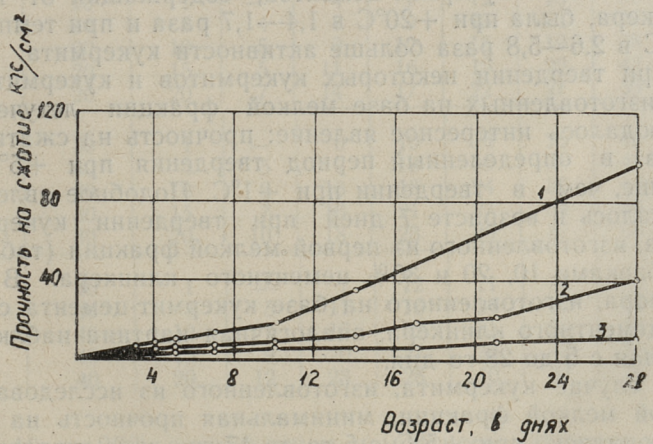
**Удельные поверхности вяжущих, изготовленных из мелкой фракции летучей золы**

| №№ пп | Мелкая фракция, полученная при лабораторной сепарации золы, отобранной: | | Удельная поверхность ($см^2/г$) вяжущего, изготовленного с добавкой, % цементного клинкера | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | из котла № | при нагрузке, $т/ч$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| 1 | XI | 215 | 4225 | 4010 | 3975 | 3915 | 3930 |
| 2 | III | 180 | 4400 | 4370 | 4210 | 4220 | 4150 |
| 3 | IV, VI | 120, 154 | 4640 | 4450 | 4360 | 4200 | 4260 |

ментного растворов, в зависимости от продолжительности их твердения при пониженных температурах, приведены в таблице 8.

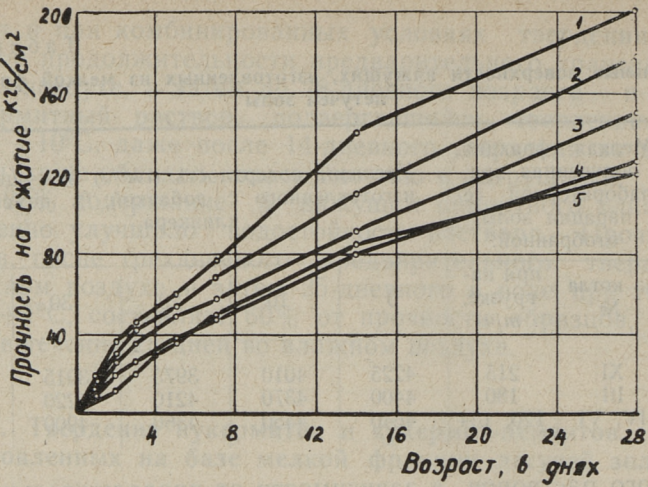
При снижении температуры среды твердения на 5°С (с +20°С до +15°С) активность кукермита (прочность на сжатие раствора после 28-дневного твердения) уменьшилась в 1,6 раза.

Добавка цементного клинкера в значительной степени




Фиг. 3. Скорость твердения кукермитного раствора с применением кукермита, изготовленного из мелкой фракции летучей золы в зависимости от температуры:

*1* — при температуре +20°С; *2* — при температуре +15°С; *3* — при температуре +10°С; *4* — при температуре +5°С; *5* — при температуре +1°С




Фиг. 4. Скорость твердения кукермит-цементного раствора с применением кукермит-цемента, изготовленного при совместном помоле мелкой фракции летучей золы и портландцементного клинкера в количестве 30% от веса вяжущего в зависимости от температуры:

*1* — при температуре +20°С; *2* — при температуре +15°С; *3* — при температуре +10°С; *4* — при температуре +5°С; *5* — при температуре +1°С

улучшила твердение вяжущих, изготовленных на базе мелкой фракции летучей золы, при пониженных температурах.

Активность кукермит-цементов, содержащих от 10—40% клинкера, была при +20°С в 1,4—1,7 раза и при температуре +1°С в 2,6—5,8 раза больше активности кукермита.

При твердении некоторых кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных на базе мелкой фракции летучей золы, наблюдалось интересное явление: прочность на сжатие растворов в определенный период твердения при +5°С была меньше, чем в твердении при +1°С. Подобное явление наблюдалось в возрасте 7 дней при твердении кукермит-цемента, изготовленного из первой мелкой фракции (таблица 6) с добавками 10, 20 и 30% цементного клинкера. В случае раствора, изготовленного на базе кукермит-цемента с добавкой цементного клинкера, аналогичная картина наблюдалась начиная с 5 до 28-го дня.

В случае кукермита, изготовленного из исследовавшейся второй мелкой фракции, минимальная прочность на сжатие наблюдалась при +5°С с 5-го до 17-го дня твердения, а в случае кукермит-цемента с 10, 20, 30 и 40% содержанием цементного клинкера — только в возрасте 14 дней. Минимальная прочность на сжатие раствора, в случае твердения кукермит-цемента, изготовленного из третьей мелкой фрак-

Таблица 8

**Зависимость относительной прочности вяжущего, изготовленного из мелкой фракции летучей золы и цементного клинкера, от продолжительности его твердения при пониженных положительных температурах**

| Состав вяжущего, в % | | Температура среды, °С | Относительная прочность на сжатие пластичного раствора, в % от 28-дневной прочности после твердения при +20°С, в течение суток во влажном воздухе | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| мелкая фракция летучей золы | цементный клинкер | | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 14 | 28 |
| 100 | — | 1 | — | — | — | 6 | 7 | 10 | 20 |
| 100 | — | 5 | — | — | — | 6 | 7 | 11 | 30 |
| 100 | — | 10 | — | — | 6 | 8 | 9 | 16 | 46 |
| 100 | — | 15 | — | — | 8 | 10 | 12 | 22 | 64 |
| 100 | — | 20 | — | — | 11 | 14 | 18 | 37 | 100 |
| 90 | 10 | 1 | — | — | 5 | 7 | 10 | 20 | 38 |
| 90 | 10 | 5 | — | — | 9 | 9 | 10 | 18 | 37 |
| 90 | 10 | 10 | — | 8 | 9 | 11 | 13 | 18 | 47 |
| 90 | 10 | 15 | 5 | 9 | 10 | 15 | 17 | 29 | 70 |
| 90 | 10 | 20 | 5 | 10 | 11 | 16 | 20 | 43 | 100 |
| 80 | 20 | 1 | — | 4 | 7 | 12 | 16 | 30 | 46 |
| 80 | 20 | 5 | 4 | 7 | 9 | 13 | 15 | 29 | 54 |
| 80 | 20 | 10 | 5 | 9 | 12 | 15 | 19 | 28 | 64 |
| 80 | 20 | 15 | 5 | 11 | 16 | 19 | 22 | 42 | 85 |
| 80 | 20 | 20 | 7 | 14 | 17 | 22 | 27 | 59 | 100 |
| 70 | 30 | 1 | — | 6 | 10 | 18 | 25 | 42 | 59 |
| 70 | 30 | 5 | 5 | 9 | 13 | 19 | 24 | 40 | 63 |
| 70 | 30 | 10 | 6 | 13 | 18 | 24 | 30 | 46 | 75 |
| 70 | 30 | 15 | 7 | 16 | 21 | 27 | 34 | 54 | 88 |
| 70 | 30 | 20 | 10 | 18 | 23 | 30 | 37 | 69 | 100 |
| 60 | 40 | 1 | — | 7 | 12 | 21 | 31 | 50 | 66 |
| 60 | 40 | 5 | 5 | 11 | 16 | 24 | 32 | 51 | 67 |
| 60 | 40 | 10 | 7 | 15 | 22 | 31 | 39 | 58 | 84 |
| 60 | 40 | 15 | 9 | 20 | 27 | 39 | 47 | 70 | 99 |
| 60 | 40 | 20 | 12 | 23 | 28 | 40 | 47 | 76 | 100 |

ции с 10 до 20% содержанием цементного клинкера, наблюдалась также в возрасте 14 дней.

Э. Пиксарв [2] показал, что прочность на сжатие кукермит-цемента с 20 и 30% содержанием клинкера при твердении его в температуре +1°С в определенный период твердения

выше, чем при +5°С, причем одновременно содержание несвязанного гипса в соответствующих образцах, подвергавшихся твердению при температуре +1°С, ниже чем в образцах, подвергавшихся твердению при температуре +5°С. Однако следует учитывать то обстоятельство, что мы имеем дело с двумя процессами — растворением ангидрита и связыванием гипса. Растворение ангидрита при температуре +1°С замедляется в большей степени, чем скорость реакции образования гидросульфоалюминатов кальция.

Образцы, изготовленные на базе кукермитного раствора, при комбинированном твердении их при температурах +1°С—+10°С разрушались в воде даже после 14-дневного предварительного хранения во влажном воздухе, тогда как при +15°С часть кукермитов достигала водостойкости.

При изготовлении кукермит-цементов на базе мелкой фракции добавка 10% цементного клинкера мало улучшала водостойкость вяжущих при пониженных температурах, в то время как 20% добавка значительно улучшала ее. При температурах среды твердения, равных +1°С, +5°С, +10°С, +15°С и +20°С, прочность на сжатие кукермит-цементного раствора после двухдневного предварительного твердения во влажном воздухе и последующего твердения в воде до 28-дневного возраста составляла соответственно 53, 56, 58, 70 и 80% от прочности на сжатие растворов, твердевших в течение 28 дней только во влажном воздухе.

Средняя активность кукермит-цементов, изготовленных на базе мелкой фракции, при нормальном твердении их при +20°С в возрасте 28 дней в 1,2 раза больше расчетной* активности. Фактическая активность при температуре твердения +1°С оказалась в 1,4 раза выше расчетной активности.

### III. Твердение кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных на базе мелкой части летучей золы

Исследуемая мелкая часть летучей золы отбиралась из электрофильтров III, IV и VI котла Прибалтийской ГРЭС. Химические и физические показатели мелкой части летучей золы, подвергавшейся исследованию, приведены в таблице 9. Удельная поверхность вяжущего после часового помола приведена в таблице 10.

Ход твердения раствора, изготовленного из кукермита и

---

* Расчетная активность вычислялась по формуле, приведенной в статье «Влияние добавки портландцементного клинкера на кукермиты, изготовленные на базе летучей золы сланца-кукерсита».

Таблица 9

**Химические и физические показатели мелкой части летучей золы**

| №№ пп | Зола, отобранная из электрофильтров котла | | Удельнвя поверхность, $см^2/г$ | Содержание $CaSO_4$, % | Содержание $CaO_{своб}$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | № | при нагрузке, $т/ч$ | | | |
| 1 | III | 130 | 3490 | 15,5 | 9,4 |
| 2 | IV | 154 | 2760 | 12,1 | 10,1 |
| 3 | VI | 160 | 3020 | 13,1 | 7,7 |

Таблица 10

**Удельная поверхность вяжущих, изготовленных на базе мелкой части летучей золы**

| №№ пп | Мелкая часть летучей золы, отобрана из электрофильтров котла | | Удельная поверхность ($см^2/г$) вяжущего, изготовленного с добавкой, % цементного клинкера | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | № | при нагрузке, $т/ч$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| 1 | III | 130 | 4190 | 4070 | 3940 | 3750 | 3610 |
| 2 | IV | 154 | 3470 | 3400 | 3360 | 3310 | 3230 |
| 3 | VI | 160 | 3920 | 3800 | 2670 | 3560 | 3460 |

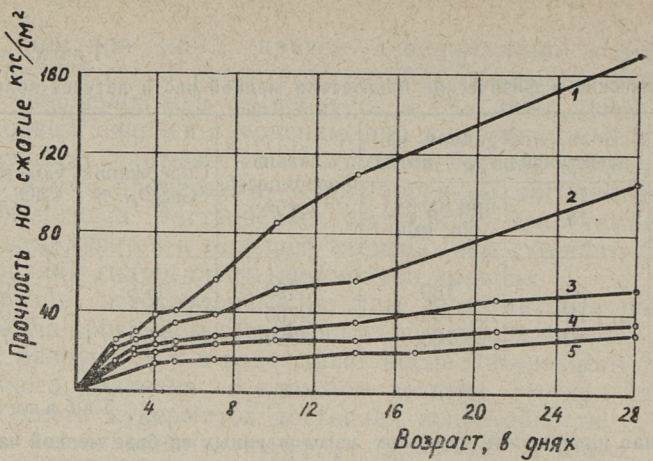
кукермит-цемента с 30% содержанием цементного клинкера изображен на фигурах 5 и 6.

Относительная прочность кукермитных и кукермит-цементных растворов в зависимости от продолжительности их твердения при пониженных температурах приведена в таблице 11.

При снижении температуры среды твердения на 5°С (+20°С до +15°С) активность кукермита уменьшилась в 1,6 раза.

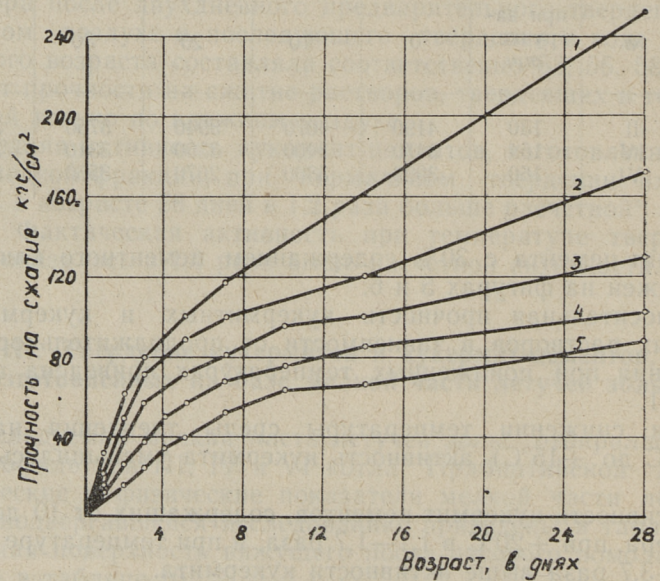
Активность кукермит-цементов, содержащих от 10 до 40% клинкера, при +20°С в 1,1—1,7 раза, и при температуре +1°С в 1,6—3,7 раза выше активности кукермита.

Образцы, изготовленные из кукермитного раствора, разрушались в воде при комбинированных условиях твердения при температурах от +1°С до +10°С даже после 14-дневного предварительного твердения во влажном воздухе. Добавка цементного клинкера в количестве 10 и 20% мало улучшала




Фиг. 5. Скорость твердения кукермитного раствора с применением кукермита, изготовленного из мелкой части летучей золы в зависимости от температуры:

*1* — при температуре +20°С; *2* — при температуре +15°С; *3* — при температуре +10°С; *4* — при температуре +5°С; *5* — при температуре +1°С




Фиг. 6. Скорость твердения кукермит-цементного раствора с применением кукермит-цемента, изготовленного при совместном помоле мелкой фракции летучей золы и портландцементного клинкера в количестве 30% от веса вяжущего в зависимости от температуры:

*1* — при температуре +20°С; *2* — при температуре +15°С; *3* — при температуре +10°С; *4* — при температуре +5°С; *5* — при температуре +1°С

водостойкость вяжущего при пониженных температурах, тогда как 30% добавка цементного клинкера улучшала ее значительно. При температурах среды твердения +1°С — +20°С кукермит-цементный раствор после двухдневного предварительного твердения во влажном воздухе и последующего твердения в воде до 28-дневного возраста обладал прочностью на сжатие равной 69—88% от прочности на сжатие растворов, твердевших в течение 28 дней только во влажной среде.

Таблица 11

**Зависимость относительной прочности вяжущего, изготовленного из мелкой части летучей золы и цементного клинкера, от продолжительности твердения при пониженных положительных температурах**

| Состав вяжущего, в % | | Температура среды, °С | Относительная прочность на сжатие пластичного раствора, в % от 28-дневной прочности после твердения при +20°С, в течение суток во влажном воздухе | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| мелкая часть летучей золы | цементный клинкер | | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 | 14 | 28 |
| 100 | — | 1 | — | — | — | 9 | 10 | 11 | 17 |
| 100 | — | 5 | — | — | 12 | 13 | 14 | 16 | 21 |
| 100 | — | 10 | — | 9 | 12 | 15 | 16 | 21 | 31 |
| 100 | — | 15 | — | 14 | 16 | 21 | 23 | 32 | 62 |
| 100 | — | 20 | — | 15 | 18 | 25 | 34 | 65 | 100 |
| 90 | 10 | 1 | — | — | 10 | 14 | 16 | 22 | 26 |
| 90 | 10 | 5 | — | — | 16 | 20 | 23 | 28 | 32 |
| 90 | 10 | 10 | — | 14 | 18 | 23 | 27 | 34 | 44 |
| 90 | 10 | 15 | 8 | 16 | 22 | 28 | 34 | 47 | 74 |
| 90 | 10 | 20 | 12 | 19 | 25 | 34 | 38 | 67 | 100 |
| 80 | 20 | 1 | — | 6 | 10 | 15 | 19 | 23 | 29 |
| 80 | 20 | 5 | 5 | 10 | 16 | 22 | 25 | 31 | 38 |
| 80 | 20 | 10 | 6 | 14 | 19 | 27 | 30 | 38 | 49 |
| 80 | 20 | 15 | 9 | 19 | 25 | 34 | 38 | 48 | 78 |
| 80 | 20 | 20 | 11 | 22 | 29 | 38 | 45 | 63 | 100 |
| 70 | 30 | 1 | — | 6 | 9 | 16 | 21 | 26 | 35 |
| 70 | 30 | 5 | 5 | 10 | 15 | 22 | 27 | 34 | 41 |
| 70 | 30 | 10 | 6 | 16 | 23 | 29 | 32 | 40 | 51 |
| 70 | 30 | 15 | 9 | 20 | 28 | 35 | 40 | 48 | 69 |
| 70 | 30 | 20 | 13 | 25 | 31 | 39 | 47 | 64 | 100 |
| 60 | 40 | 1 | — | 5 | 10 | 17 | 22 | 29 | 37 |
| 60 | 40 | 5 | 4 | 10 | 18 | 25 | 29 | 34 | 44 |
| 60 | 40 | 10 | 5 | 14 | 22 | 29 | 33 | 37 | 49 |
| 60 | 40 | 15 | 9 | 19 | 28 | 35 | 40 | 46 | 70 |
| 60 | 40 | 20 | 13 | 25 | 31 | 38 | 43 | 56 | 100 |

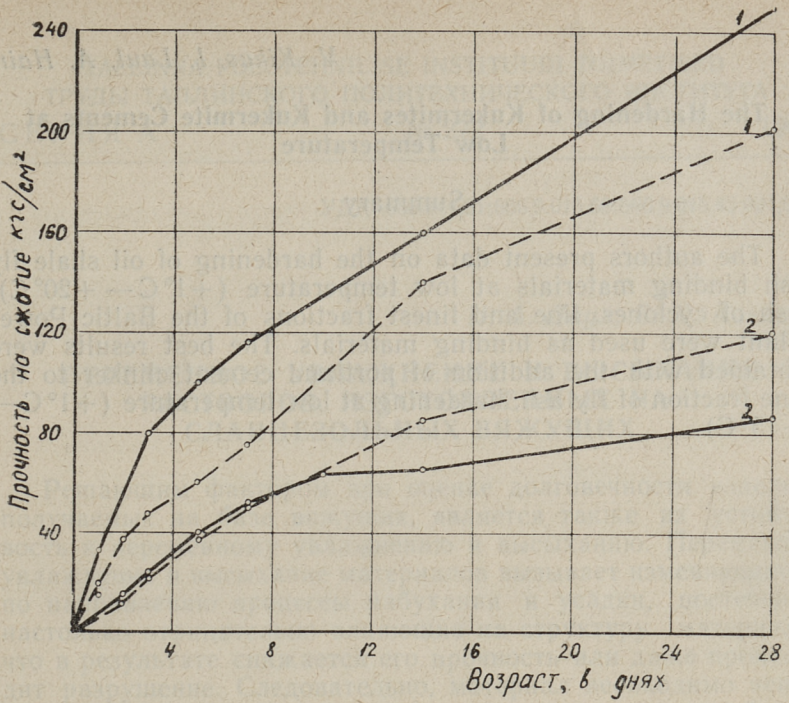
Активность кукермит-цемента, изготовленного на базе мелкой части летучей золы с 10—40% добавкой клинкера, при нормальном твердении его при температуре +20°С оказалась в возрасте 28 дней соответственно в 1,0—1,3 раза выше расчетной активности. Фактическая активность при температуре твердения +1°С оказалась почти равной расчетной активности.

## Выводы

1. При исследовании кинетики твердения кукермитов и кукермит-цементов, изготовленных из различных фракций летучей золы сланца-кукерсита, отобранных из котельных агрегатов Прибалтийской ГРЭС, в интервале температур от 1°С до 20°С лучшими оказались вяжущие, изготовленные из мелкой фракции летучей золы. Относительная активность вяжущих, полученных на базе мелкой фракции, при температурах их твердения +15°С в возрасте 28 дней были по отношению образцов, твердевших при +20°С, больше, чем соответствующие относительные прочности на сжатие вяжущих, изготовленных на базе мелкой части летучей золы.

2. Активность кукермит-цемента, изготовленного из мелкой части летучей золы с 10—40% добавкой цементного клинкера при его твердении при +20°С в возрасте 28 дней была больше активности кукермит-цементов, изготовленных из мелкой фракции летучей золы соответственно в 1,1—1,4 раза. Однако при твердении кукермит-цементов, изготовленных из мелкой фракции летучей золы, при пониженных температурах (+1°С—+15°С) активность их в возрасте 28 дней превышает активность кукермит-цементов, изготовленных на базе мелкой части летучей золы, и тем больше, чем ниже температура их твердения. 28-дневная активность вяжущего, изготовленного на базе мелкой фракции летучей золы с 30% добавкой цементного клинкера, при твердении его при пониженных температурах (+1°С—+10°С) в 1,4—1,2 раза выше активности соответствующего кукермит-цемента, изготовленного на базе мелкой части летучей золы, и в 1,2—1,3 раза выше активности соответствующего кукермит-цемента, изготовленного на базе крупной части летучей золы.

3. Фактическая активность кукермит-цемента, изготовленного из мелкой части летучей золы, в 28-дневном возрасте оказалась при температуре твердения +1°С почти равной расчетной активности. Фактическая активность кукермит-цемента, изготовленного на базе мелкой фракции летучей золы, превысила при температуре твердения +1°С в 1,4 раза расчетную активность.




Фиг. 7. Скорость твердения кукермит-цементного раствора в зависимости от температуры:

_____ с применением кукермит-цемента, изготовленного из мелкой части летучей золы; — — — — с применением кукермит-цемента, изготовленного из мелкой фракции летучей золы.

*1* — при температуре +20°С; *2* — при температуре +1°С

4. Исследование показало, что мелкая фракция летучей золы является самым эффективным для изготовления кукермит-цемента видом золы, так как его активность при твердении в среде пониженной положительной температурой $\leqslant +15$°С выше активности кукермит-цемента, изготовленного из мелкой части летучей золы (фиг. 7).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита I. Труды ТПИ, серия А, № 166. Таллин 1959.

2. E. Piksarv. Kukersiit-põlevkivi tolmpõlemise lendtuha peenemate fraktsioonide koostisest, kivinemisprotsessidest ja sideainelistest omadustest. Dissertatsioon, Tallinn 1964.

*V. Kikas, I. Laul, A. Hain*

## The Hardening of Kukermites and Kukermite Cements at Low Temperature

Summary

The authors present data on the hardening of oil shale fly ash binding materials at low temperature (+1° C — +20° C). Ash of cyclones, fine and finest fractions of the Baltic Power Plant were used as binding materials. The best results were obtained with the addition of portland cement clinker to the fine fraction of fly ash, hardening at low temperature (+1° C — +15° C).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21:666.9.015.68:666.9.015.43.001.5

*И. А. Лаул, В. Х. Кикас*

# ПЕРЕМЕННОЕ УВЛАЖНЕНИЕ И ВЫСЫХАНИЕ РАСТВОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Решающим фактором при оценке долговечности изделий, получаемых на базе вяжущих, является также их устойчивость к переменному увлажнению и высыханию. Переменное увлажнение и высыхание материалов вызывает изменяющиеся по направлению процессы набухания и усадки, постепенно настолько отрицательно влияющие на структуру материала, что в результате снижается его прочность или даже происходит разрушение. Следовательно, материал необходимо испытывать на переменное увлажнение и высыхание, тем более, что этот метод испытаний позволяет оценивать его долговечность.

В настоящей статье рассматриваются вопросы, связанные с устойчивостью материалов, полученных на базе сланцезольных вяжущих к переменному увлажнению и высыханию. Количество циклов переменного увлажнения и высыхания материала, которое выдерживает материал в лабораторных условиях, дает относительное представление о стойкости этих вяжущих в растворах и бетонах в условиях эксплуатации.

## Общая методика исследования

Вяжущие, применявшиеся для исследования, изготовлялись путем размола в лабораторной стальной шаровой мельнице диаметром 50 *см*. В качестве мелющих тел использовались стальные шарики диаметром от 40 до 60 *мм* с общим весом 20 *кг*. Количество размалываемого материала 3 *кг*. Продолжительность размола 1,5 часа.

Исследования проводились с образцами размером 4×4×16 *см*, изготовленными на базе пластичного раствора 1:3 (вяжущее : вольский песок).

Образцы, подвергавшиеся переменному увлажнению и высыханию, а также образцы-эталоны, подвергавшиеся твердению в воде и сухой среде, оценивались по изменению прочности на сжатие и прочности на изгиб, а также по изменению динамического модуля упругости.

Для оценки устойчивости к переменному увлажнению и высыханию растворов вычислялись значения следующих коэффициентов стойкости:

а) $K_ж$ — коэффициент стойкости на основе прочности на сжатие

$$K_ж = \frac{R_ж}{R_{жэ}};$$

б) $K_и$ — коэффициент стойкости на основе прочности на изгиб

$$K_и = \frac{R_и}{R_{иэ}};$$

в) $K_и$ — коэффициент стойкости на основе динамического модуля упругости

$$K_д = \frac{E_д}{E_{дэ}};$$

где $R_ж$ — прочность образцов раствора на сжатие в данный момент испытания,

$R_{жэ}$ — прочность на сжатие образцов-эталонов, хранившихся в воде,

$R_и$ — прочность образцов раствора на изгиб в данный момент испытания,

$R_{иэ}$ — прочность на изгиб образцов-эталонов, хранившихся в воде,

$E_д$ — динамический модуль упругости раствора в данный момент испытания,

$E_{дэ}$ — динамический модуль упругости образцов-эталонов, хранившихся в воде.

Устойчивыми к переменному увлажнению и высыханию считались образцы при $K_ж$, $K_и$ *и* $K_д \geqslant 0{,}75$.

Образцы подвергались переменному увлажнению и высыханию после 28-дневного твердения в насыщенной влагой среде. Высыхающие образцы помещались на вращающийся диск. Линейная скорость образцов равнялась 30 *м* в минуту, продолжительность цикла высыхания — 48 часам в воздушной среде с относительной влажностью в 50—75% и температурой 15—20°С. После этого образцы выдерживались в течение 24 часов в воде с той же температурой.

Для изучения деформаций, возникающих в результате усадки и набухания растворов, образцы изготовлялись со специальными упорами-фиксаторами на торцах. Деформация измерялась при помощи индикаторных часов на специально изготовленном штативе.

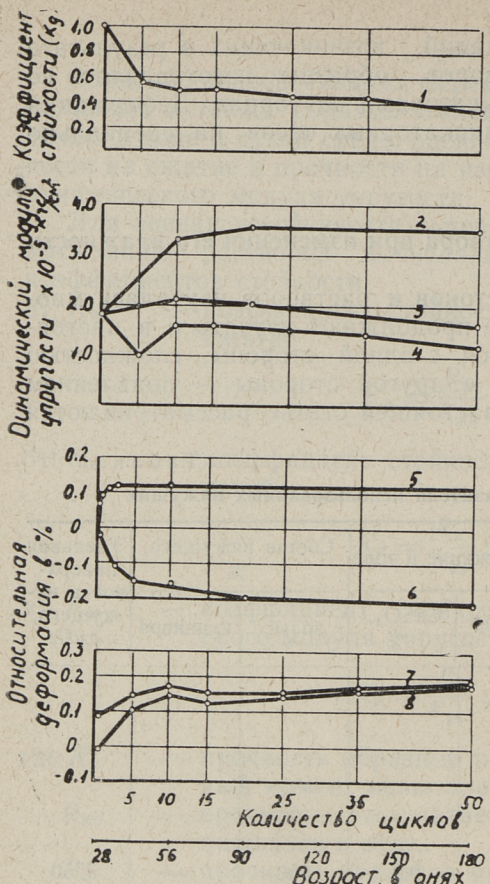
## I. Усадка и набухание раствора при изменении его влажности

Влажностная усадка бетонов и растворов изучалась многими исследователями и ее продолжают изучать и в настоящее время. Это объясняется, с одной стороны, сложностью рассматриваемых явлений, с другой стороны — появлением новых видов вяжущих. В настоящей статье рассматриваются

Таблица 1

**Физико-химические показатели использованных вяжущих**

| №№ пп | Вид золы | Содержание в золе | | Состав вяжущего, % | | Удельная поверхность вяжущего, $см^2/г$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CaO_{своб}$ % | $CaSO_4$, % | золы | клинкера | |
| 1 | Мелкая фракция, полученная при лабораторной воздушной сепарации крупной части золы, отобранной из циклонов котла № III 9 VII 66 | 11,5 | 9,9 | 100 | — | 3750 |
| 2 | „ | 11,5 | 9,9 | 70 | 30 | 3860 |
| 3 | Мелкая часть золы, отобранная из электрофильтров котла № XVI 23 IX 65 | 13,2 | 13,0 | 100 | — | 4360 |
| 4 | „ | 13,2 | 13,0 | 70 | 30 | 4230 |
| 5 | Мелкая фракция, полученная при лабораторной воздушной сепарации крупной части золы, отобранной из циклонов котла № V 14 III 67 | 15,7 | 13,0 | 100 | — | 3060 |
| 6 | „ | 15,7 | 13,0 | 70 | 30 | 3140 |



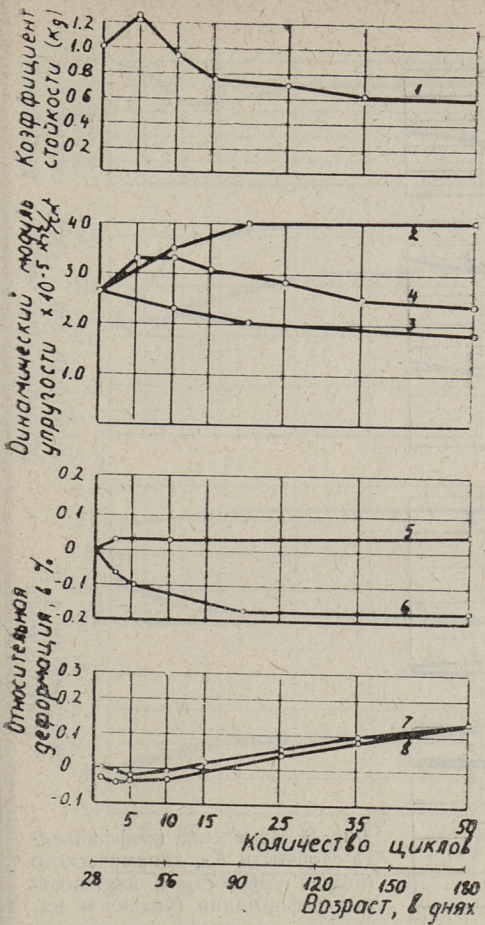

Фиг. 1. Изменение коэффициента стойкости $K_д$, динамического модуля упругости и влажностные деформации (усадка и набухание) раствора, изготовленного из 1-го вяжущего (таблица 1):

*1* — коэффициент стойкости $K_д$ при переменных увлажнениях и высыханиях; *2* — изменение динамического модуля упругости раствора, твердевшего в воде; *3* — изменение динамического модуля упругости раствора, твердевшего в сухом воздухе; *4* — изменение динамического модуля упругости раствора при переменных увлажнениях и высыханиях; *5* — набухание раствора, твердевшего в воде; *6* — усадка раствора, твердевшего в сухом воздухе; *7* — набухание раствора при переменных увлажнениях и высыханиях; *8* — усадка раствора при переменных увлажнениях и высыханиях

деформации, вызываемые усадкой и набуханием, в зависимости от стойкости сланцезольных вяжущих к переменному увлажнению и высыханию.

Для оценки влажностных деформаций (усадка и набухание) использовались вяжущие, изготовленные из зол Прибалтийской ГРЭС. Физико-химические показатели использованных вяжущих приведены в таблице 1.

На фигурах 1, 2, 3 и 4 приведен ход изменения деформаций, динамического модуля упругости и коэффициента стойкости растворов в течение 50 циклов переменного увлажнения и высыхания. На тех же фигурах для сравнения дан ход изменения деформаций и динамического модуля упругости

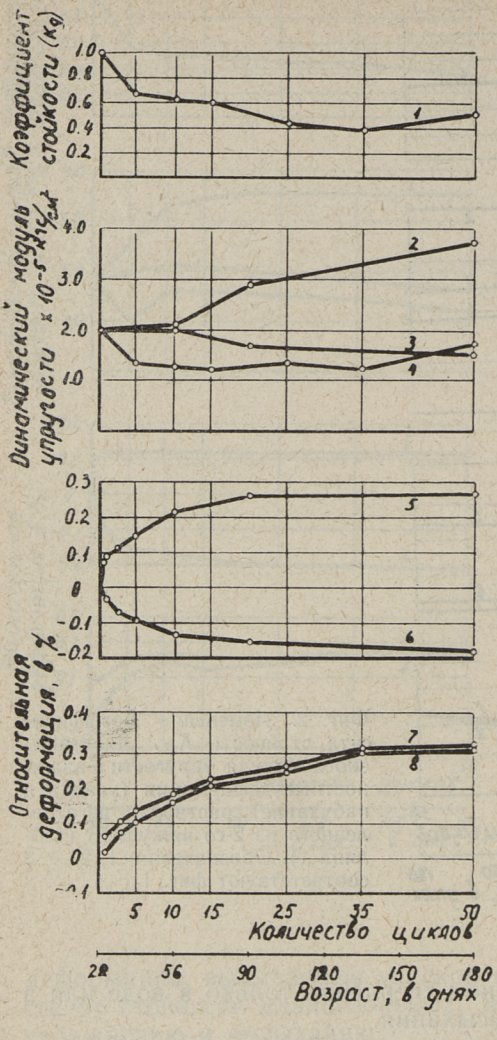



Фиг. 2. Изменение коэффициента стойкости $K_д$, динамического модуля упругости и влажностные деформации (усадка и набухание) раствора, изготовленного из 2-го вяжущего (таблица 1). Обозначения: 1, 2, ... 8 соответствуют фиг. 1

растворов при одновременном твердении только в воде или в условиях интенсивного высыхания.

Из приведенных фигур видно, что каждое вяжущее обладает характерным ходом набухания при увлажнении и усадки при высыхании, причем кривая набухания не похожа на кривую усадки. Одно вяжущее характеризуется большими деформациями усадки по сравнению с деформациями набухания, другое наоборот.

На фигуре 5 приведены кривые влажностных деформаций раствора и изменений его влажности при попеременных увлажнениях и высыханиях. Восходящие ветви кривых, изображенные на этой фигуре, соответствуют увлажнению образца,

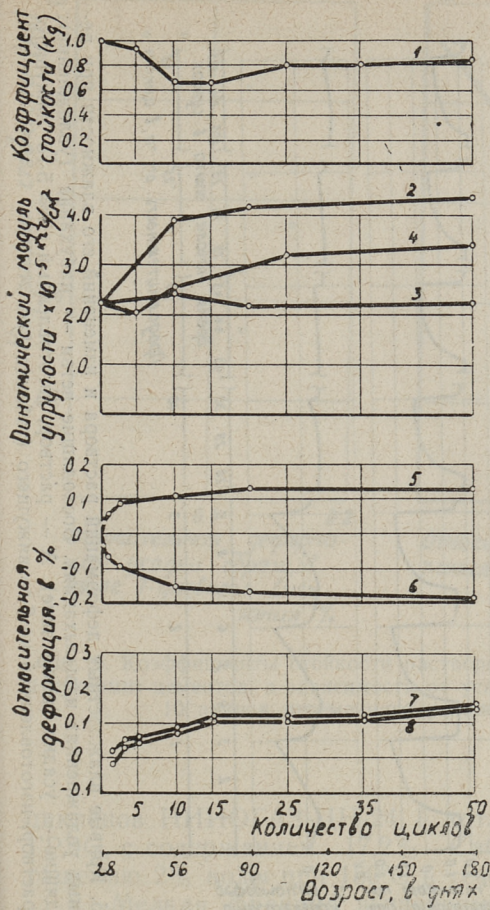



Фиг. 3. Изменение коэффициента стойкости $K_д$, динамического модуля упругости и влажностные деформации (усадка и набухание) раствора, изготовленного из 3-го вяжущего (таблица 1). Обозначения: 1, 2, ... 8 соответствуют фиг. 1

а нисходящие — его высыханию. В результате испытаний выяснилось, что при повторных циклах увлажнения и высыхания раствора амплитуда его деформаций постепенно затухает. Кроме того, с увеличением числа циклов переменного увлажнения и высыхания уменьшалась относительная влажность.

Это связано, по-видимому, с изменениями структуры и физико-механических свойств раствора при его старении и с уменьшением пористости раствора.

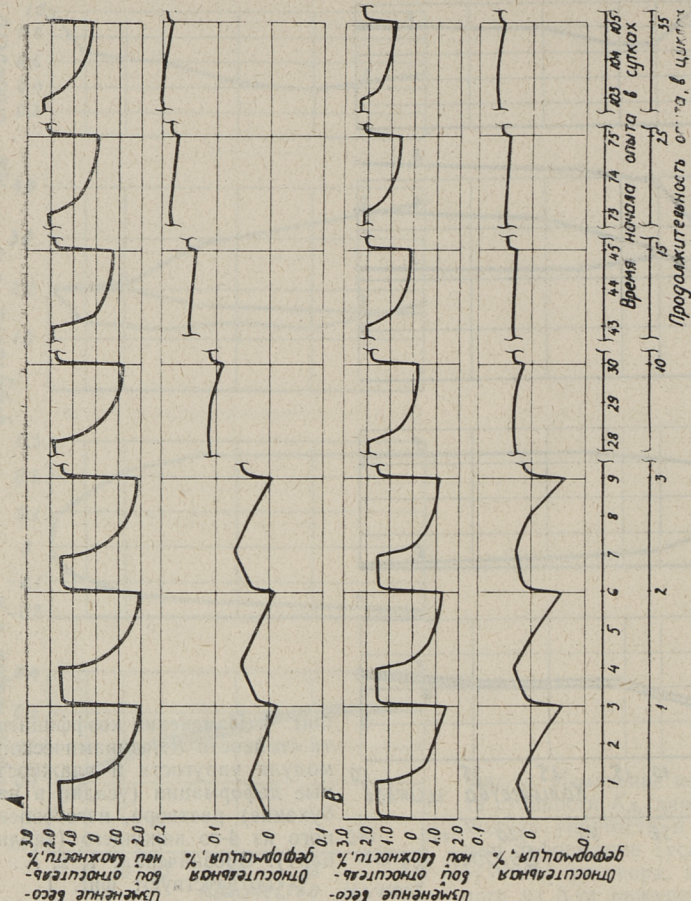
Из приведенных фигур 1, 2, 3, 4 и 5 видно, что деформации,




Фиг. 4. Изменение коэффициента стойкости $K_д$, динамического модуля упругости и влажностные деформации (усадка и набухание) раствора, изготовленного из 4-го вяжущего (таблица 1). Обозначения: 1, 2, ... 8 соответствуют фиг. 1

вызываемые переменным увлажнением и высыханием, неуклонно возрастают. Указанное явление связано с образованием микротрещин. Микротрещины быстро расширяются и становятся видимыми невооруженным глазом. После 50 циклов переменного увлажнения и высыхания растворы, изготовленные на базе вяжущего без добавки клинкера, заметно растрескивались. В случае растворов, изготовленных из вяжущего с добавкой клинкера, трещины были видимы только под микроскопом.

На основании опытных данных выяснилось, что коэффициент стойкости имеет зависимость от набухания, но не имеет явно выраженной зависимости от усадки раствора (фиг. 6).

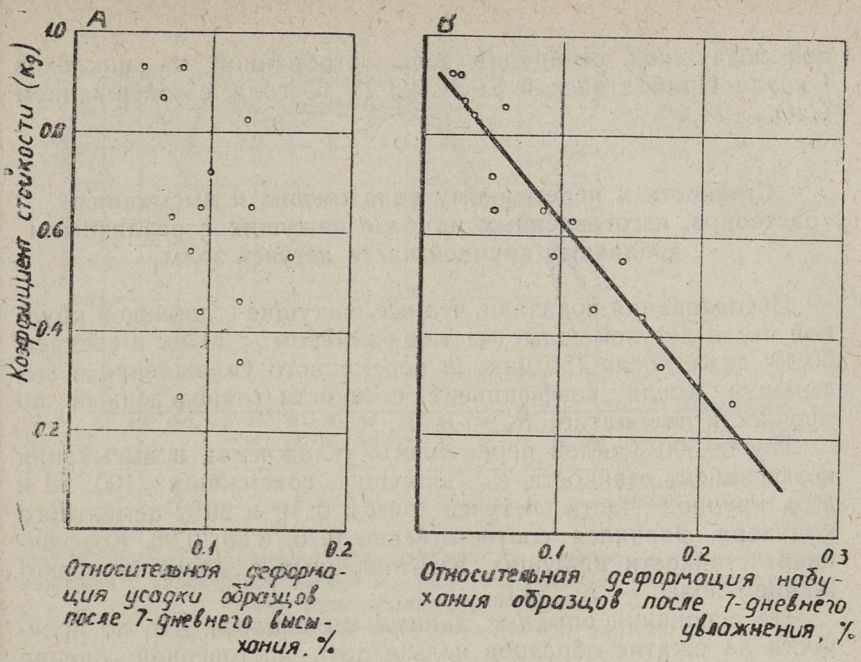



Фиг. 5. Кривые влажностных деформаций раствора и изменений его влажности при переменных увлажнениях и высыханиях. Восходящие ветви — набухание (увлажнение); нисходящие — усадка (высыхание). А — раствор, изготовленный из 5-го вяжущего. В — раствор, изготовленный из 6-го вяжущего (таблица 1)

## II. Устойчивость растворов, изготовленных из сланцезольных вяжущих различного состава, к переменному увлажнению и высыханию

Для изготовления вяжущих использовался клинкер, отобранный 5 апреля 1963 года на цементном заводе «Пунане Кунда». В качестве добавки применялись нижеследующие сланцевые золы.

1. Крупная часть летучей золы (с количеством частиц размером 30 *мк* в среднем 50%), отобранная 28 III 63 года из




Фиг. 6. Коэффициенты стойкости растворов, изготовленных из кукермитов и кукермит-цементов, в зависимости от усадки (А) и набухания (В) после 10 циклов переменного увлажнения и высыхания

циклонов НИИОГАЗ-ЦН-24 I котлоагрегата Прибалтийской ГРЭС, с содержанием 17,2% $CaO_{своб}$. Зола подвергалась гашению 2% воды при 150°С в течение 45 минут.

2. Мелкая фракция вышеупомянутой золы, полученная при лабораторной воздушной сепарации и содержавшая 13,1% $CaO_{своб}$.

3. Мельчайшая фракция золы электрофильтров VI котлоагрегата Прибалтийской ГРЭС, содержавшая 8,9% $CaO_{своб}$.

Кроме зол в качестве добавок использовались также гипс, трепел и кварцевый песок.

Количество золы, применявшейся в качестве добавки, равнялось 10, 20, 30... и 100% от общего количества вяжущего; добавки гипса кварцевого песка и трепела 4, 5; 10 и 15%.

Кроме влияния состава вяжущего исследовалось также влияние тонкости помола вяжущего на устойчивость материалов к переменному увлажнению и высыханию. Для опытов использовалась мелкая фракция, полученная при лаборатор-

ной воздушной сепарации золы, отобранной из циклонов I котла Прибалтийской ГРЭС 23 IV 65 года, с содержанием $CaO_{своб}$ 14,4%.

### Стойкость к переменному увлажнению и высыханию растворов, изготовленных на базе вяжущих с различными добавками крупной части летучей золы

Исследования показали, что все вяжущие с добавкой крупной части летучей золы (частиц размером $<30$ *мк* в среднем 50%) даже после 150 циклов переменного увлажнения и высыхания имели коэффициент стойкости (определенный по прочности на сжатие) $K_ж > 1{,}0$.

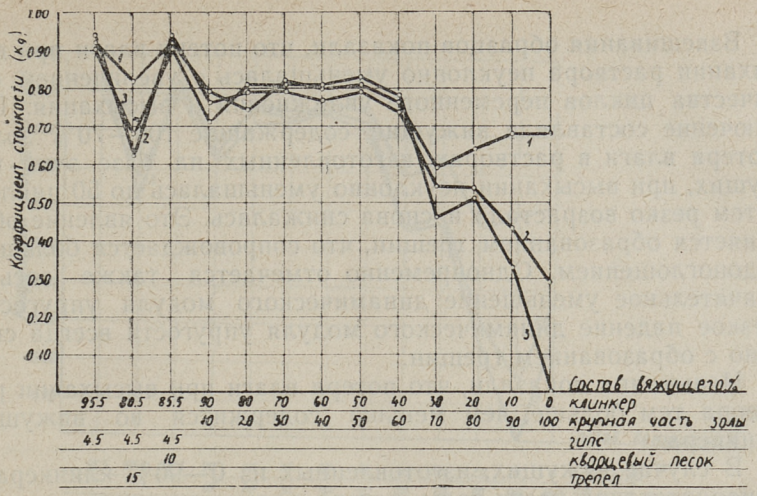
После 300 циклов переменного увлажнения и высыхания коэффициент стойкости $K_ж$ вяжущих, содержащих 100, 90 и 80% крупной части летучей золы и 0; 10 и 20% цементного клинкера, равнялся соответственно 0,76; 0,88; 0,98. Коэффициент стойкости вяжущих, изготовленных с меньшим содержанием золы, — $K_ж > 1{,}0$.

На основании опытных данных выяснилось, что по прочности на сжатие образцов нельзя дать достоверной оценки их устойчивости к переменному увлажнению и высыханию, так как видимые даже невооруженном глазом дефекты, вызванные переменным увлажнением и высыханием, не влияли существенно на прочность и на сжатие материала. В то же время изменения в структуре материала в виде микро- и макротрещин проявлялись при испытании образцов на изгиб.

В случае всех вяжущих, изготовленных с добавкой золы после 50 циклов переменного увлажнения и высыхания коэффициент стойкости (определенный по прочности на изгиб) $K_и > 1{,}0$. Коэффициент стойкости $K_и$ вяжущих, содержавших 100, 90, 80, 70 и 60% золы, был после 75 циклов переменного увлажнения и высыхания равен соответственно 0,45; 0,43; 0,57; 0,55 и 0,72. Одновременно коэффициент стойкости $K_ж$ у всех упомянутых вяжущих был больше 1,0. Столь значительное уменьшение коэффициента стойкости $K_и$ было обусловлено образовавшимися в образцах микро- и макротрещинами. При визуальном исследовании образцов на поверхности их были видны трещины. Однако после испытания на изгиб можно было заметить, что глубина трещин была различной.

Вяжущие, содержавшие от 10—50% золы, выдерживали (на основе прочности на изгиб) по меньшей мере 300 циклов переменного увлажнения и высыхания.

На фигуре 7 приведено изменение коэффициента стойкости $K_д$ (определенное по динамическому модулю упругости) вя-




Фиг. 7. Изменение коэффициента стойкости $K_д$ растворов, изготовленных из вяжущих с различными долями крупной части летучей золы, при переменных увлажнениях и высыханиях:

*1* — после 100 циклов, *2* — после 200 циклов, *3* — после 300 циклов

жущих, содержащих различные количества крупной части летучей золы, при переменном увлажнении и высыхании. Из приведенной фигуры видно, что вышеупомянутые вяжущие, которые выдерживали по меньшей мере 300 циклов переменного увлажнения и высыхания по прочности на изгиб, выдерживали это и по динамическому модулю упругости. Коэффициенты стойкости, определенные по динамическому модулю упругости и по прочности на изгиб, близки по своим значениям, если при испытании образцов на изгиб в зоне растяжения нет трещин. Испытание прочности на изгиб характеризует, в основном, только один поперечный разрез образца, тогда как при помощи динамического модуля упругости характеризуется весь образец. Исходя из этого, лучшим методом оценки стойкости материалов оказывается изменение динамического модуля упругости. Интересно отметить, что при длительном цикле переменных повторных увлажнений и высыханий постепенно уменьшается по величине и стабилизируется во времени не только амплитуда деформации раствора, но и наблюдаемые при этом изменения его влажности. Это говорит о том, что наряду с изменением механических свойств раствора во времени происходит также и изменение его физических свойств, т. е. меняется характер его пористости.

Взвешивания образцов показали, что потеря влаги при высыхании раствора неуклонно уменьшалась с увеличением количества циклов переменного увлажнения и высыхания. Исключение составляли вяжущие, содержащие 100—70% золы. Потеря влаги в растворах, изготовленных на базе этих вяжущих, при высыхании неуклонно уменьшалась до 50 циклов, затем резко возрастала и снова снижалась. Это явление объясняется образованием трещин, что сопровождается большим водопоглощением. Одновременно отмечается также весьма значительное уменьшение динамического модуля упругости. Резкое падение динамического модуля упругости всегда связано с образованием трещин.

Испытания показали, что потеря влаги при высыхании раствора тем больше, чем меньше содержится во вяжущем клинкера.

В случае вяжущих, изготовленных из 0—90% клинкера и дополнительной части золы, потеря влаги при высыхании раствора после I цикла равнялась соответственно 3,54—1,04% и после 200 циклов соответственно 1,56—0,47%.

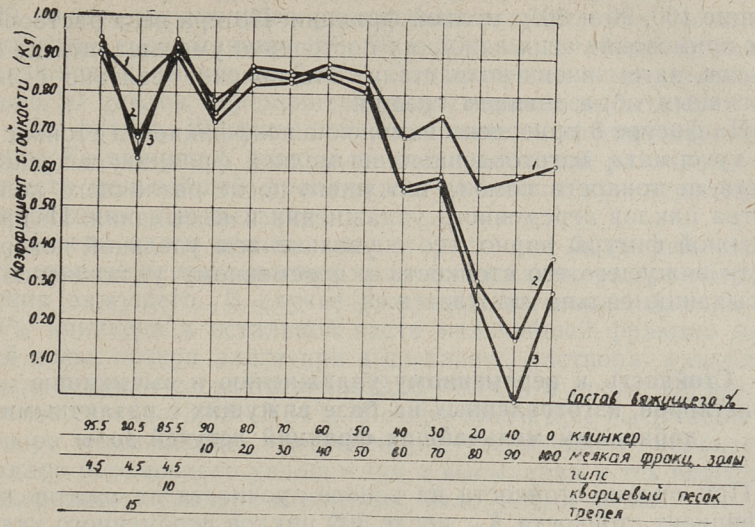
### Стойкость к переменному увлажнению и высыханию растворов, изготовленных на базе вяжущих с различными добавками мелкой фракции летучей золы

Исследования показали, что после 300 циклов переменного увлажнения и высыхания коэффициент стойкости $K_ж$ вяжущих, содержащих 100, 90, 80 и 70% мелкой фракции летучей золы, равнялся соответственно 0,78; 0,75; 0,78 и 0,85. Коэффициент стойкости остальных вяжущих с меньшим содержанием мелкой фракции $K > 1{,}0$.

При оценке по прочности на изгиб самыми устойчивыми оказались те вяжущие, которые содержали 20, 30 и 40% мелкой фракции. Эти вяжущие выдерживали свыше 300 циклов переменного увлажнения и высыхания. Наименее устойчивыми оказались вяжущие, содержавшие 90, 80 и 70% мелкой фракции. Эти вяжущие не выдерживали даже 50 циклов переменного увлажнения и высыхания.

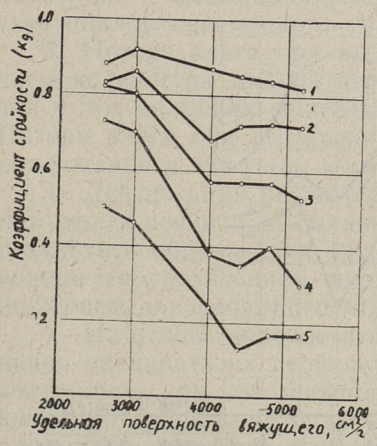
На фигуре 8 изображено изменение коэффициента стойкости $K_ж$ при переменном увлажнении и высыхании вяжущих, содержащих различные количества мелкой фракции.

Взвешивания образцов показали, что потеря влаги при высыхании раствора была тем больше, чем меньше содержалось в вяжущем клинкера. Потери влаги в случае вяжущих, изготовленных из 0—90% клинкера и остальной части мелкой фракции, при высыхании раствора равнялись после I цикла




Фиг. 8. Изменение коэффициента стойкости $K_д$ растворов, изготовленных из вяжущих с различными долями мелкой фракции летучей золы, при переменных увлажнениях и высыханиях:

*1* — после 100 циклов, *2* — после 200 циклов, *3* — после 300 циклов




Фиг. 9. Изменение коэффициента стойкости $K_д$ растворов, изготовленных из вяжущих на базе мелкой фракции летучей золы, от тонкости помола при переменных увлажнениях и высыханиях:

*1* — после 25 циклов, *2* — после 30 циклов, *3* — после 50 циклов, *4* — после 100 циклов, *5* — после 150 циклов.

соответственно 3,14—0,90% и после 300 циклов соответственно 3,49—0,23%.

Потери влаги при высыхании раствора постепенно уменьшались с увеличением количества циклов переменных увлажнений и высыханий. Исключение составляли вяжущие, содер-

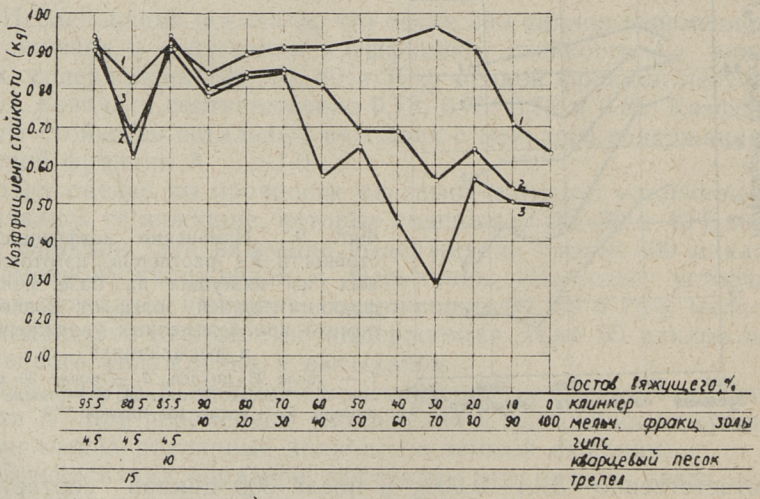
жащие 100, 90 и 80% мелкой фракции. Потери веса растворов при применении этих вяжущих постепенно уменьшались до 25 циклов, затем вновь возрастали. Это явление связано с интенсивным образованием трещин.

На фигуре 9 приведено изменение коэффициента стойкости $K_д$ кукермита, изготовленного из мелкой фракции, в зависимости от тонкости помола вяжущего после различного количества циклов переменного увлажнения и высыхания. Из приведенной фигуры видно, что с увеличением удельной поверхности вяжущего его стойкость к переменному увлажнению и высыханию сильно снижается.

## Стойкость к переменному увлажнению и высыханию растворов, изготовленных на базе вяжущих с различными добавками мельчайших фракций летучей золы

При оценке стойкости на основе прочности на сжатие коэффициент стойкости $K_ж$ после 300 циклов переменного увлажнения и высыхания был меньше 1,0 только в случае вяжущих, содержавших 100 и 90% мельчайшей фракции.

При оценке на основе прочности на изгиб наиболее стойкими оказались те вяжущие, которые содержали 10, 20 и




Фиг. 10 Изменение коэффициента стойкости $K_д$ растворов, изготовленных из вяжущих с различными долями мельчайшей фракции золы, при переменных увлажнениях и высыханиях:

*1* — после 100 циклов, *2* — после 200 циклов, *3* — после 300 циклов

30% мельчайшей фракции. Эти вяжущие выдерживали свыше 300 циклов переменного увлажнения и высыхания, тогда как вяжущие, содержавшие 100, 90 и 80% мельчайшей фракции, оказались наименее стойкими. Эти вяжущие не выдерживали даже 50 циклов переменного увлажнения и высыхания.

На фигуре 10 приведено изменение коэффициента стойкости $K_д$ вяжущих, изготовленных с добавкой различных количеств мельчайшей фракции летучей золы при переменном увлажнении и высыхании.

Потери влаги при высыхании раствора были тем выше, чем меньше использовались количества клинкера при изготовлении вяжущего. В случае вяжущих, изготовленных из 0—90% клинкера и остальной части мельчайшей фракции летучей золы, потери влаги при высыхании раствора равнялись после I цикла соответственно 2,05—0,74% и после 300 циклов соответственно 3,03—0,34%. Потеря влаги при высыхании раствора уменьшалась постепенно с увеличением количества циклов переменного увлажнения и высыхания у тех вяжущих, содержание клинкера в которых было 40% и выше.

## Выводы

1. Амплитуда деформаций раствора при переменном увлажнении и высыхании уменьшается с увеличением количества циклов переменного увлажнения и высыхания.

2. Потери влаги при высыхании уменьшаются с увеличением количества циклов переменного увлажнения и высыхания у тех вяжущих, содержание клинкера в которых $\geqslant 40\%$. Потери влаги при высыхании раствора тем выше, чем ниже содержание в вяжущем клинкера.

3. Деформации растворов при продолжительном переменном увлажнении и высыхании постепенно увеличиваются, в результате образования трещин. Образование трещин сопровождается увеличением водопоглощения и значительным понижением динамического модуля упругости.

4. На основе прочности на сжатие образцов нельзя достоверно оценивать их стойкость к переменному увлажнению и высыханию, так как прочность на сжатие материала, имеющего при визуальной оценке явные дефекты, почти не изменяется. Коэффициенты стойкости по прочности на изгиб и по динамическому модулю упругости близки по значению тогда, когда в зоне растяжения образцов при испытании их на изгиб не имеется микротрещин. Исходя из этого, лучшим методом оценки стойкости материалов следует считать изменение динамического модуля упругости.

5. Пластичный раствор 1:3 выдерживает при оценке по динамическому модулю упругости по меньшей мере 300 циклов переменного увлажнения и высыхания при следующих составах вяжущих:

20—60% крупной части летучей золы и 80—40% цементного клинкера;

20—50% мелкой фракции летучей золы и 80—50% цементного клинкера;

10—30% мельчайшей фракции летучей золы и 90—70% цементного клинкера;

95,5% цементного клинкера и 4,5% гипса;

85,5% цементного клинкера, 10% кварцевого песка и 4,5% гипса.

Изготовленный для сравнения цемент из 80,5% клинкера, 15% трепела и 4,5% гипса выдержал только 150 циклов переменного увлажнения и высыхания.

6. Стойкость кукермита, изготовленного из мелкой фракции летучей золы, к переменному увлажнению и высыханию снижается с увеличением удельной поверхности вяжущего с 3000—5000 *см²/г*, причем коэффициент стойкости $K_д$ после 25 циклов переменного увлажнения уменьшается соответственно на 0,92—0,83, после 100 циклов на 0,46—0,17.

*I. Laul, V. Kikas*

## The alternating Wetting-Drying of Mortars produced from Oil Shale Fly Ash Binding Materials

Summary

The authors present data on resistance of wetting and drying of oil shale fly ash binding materials. It is stated that increasing the number of wetting-and-drying cycles decreases the amplitude of volume change of mortar specimens. The loss of moisture decreases when the number of cycles of alternating wetting and drying increases. Change in the volume of mortar specimens during alternating wetting and drying gradually increases. The dynamic modulus of elasticity proved to be the best method at the testing of mortars resistance during alternating wetting and drying. The tests show a sufficiently great resistance of oil shale fly ash binding materials to alternating wetting and drying.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21.001.5

*В. Х. Кикас, В. Р. Соонике*

# СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ДОБАВКОЙ МЕЛКОЙ ЧАСТИ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

В производстве сланцезольного портландцемента используется в качестве добавки мельчайшая фракция, содержание свободной извести в которой в соответствии с РТУ 1348-66 не должно превышать 9,5%; удельная же поверхность золы должна быть не менее 3200 *см²/г*.

Следовательно, мельчайшая фракция летучей золы является фракцией с определенным составом и свойствами, получаемой при сжигании в котельных агрегатах Прибалтийской ГРЭС сланца с теплотворной способностью не ниже 2300 *ккал/кг*.

Строительные свойства сланцезольных портландцементов, изготовляемых с добавкой золы с указанными свойствами, детально и всесторонне исследованы [1, 2].

В связи с возрастающим спросом на сланцезольный портландцемент в строительной промышленности возникла необходимость в исследовании свойств мелкой части летучей золы и возможностей более широкого ее применения в производстве сланцезольного портландцемента.

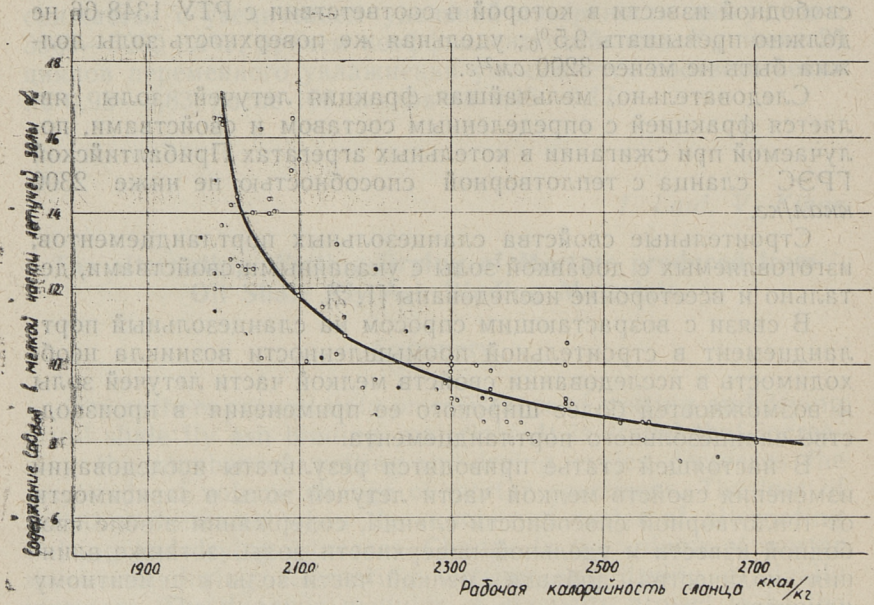
В настоящей статье приводятся результаты исследований изменения свойств мелкой части летучей золы в зависимости от теплотворной способности сланца, содержания в золе свободной извести и удельной поверхности золы, а также влияния количества добавки мелкой части золы к цементному клинкеру.

Для исследования изменения свойств в течение 1964—1966 гг. мелкой части летучей золы из электрофильтров котельных агрегатов ТП-17 Прибалтийской ГРЭС, при нагрузках котла от 105 до 200 тонн пара в час, отбирались пробы. При этом удельная поверхность мелкой части колебалась в пределах от 2400 до 5600 *см²/г*, а содержание свободной извести

соответственно от 22 до 7%. Всего было исследовано 87 проб мелкой части золы.

Было установлено, что содержание свободной извести в золе и ее крупность зависят, в основном, от технического состояния золоуловительных устройств, режима работы и калорийности топлива*.

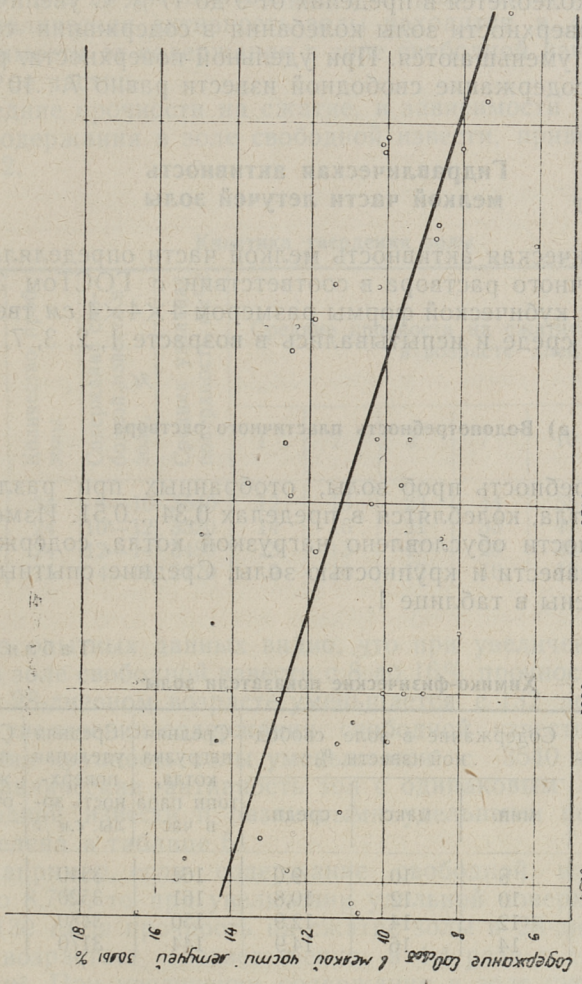
Зависимость между калорийностью топлива и содержанием в золе свободной извести иллюстрируется на фигуре 1. Из фигуры видно, что, чем выше калорийность сланцевого топлива, тем ниже содержание в его золе свободной извести. Для получения зол с содержанием свободной извести ниже 9,5% калорийность топлива должна быть не меньше 2300 *ккал/кг*. Содержание свободной извести в золе резко возрастает при калорийности ниже 2100 *ккал/кг*. Так, при калорийности топлива в пределах от 1900 до 2100 *ккал/кг*, содержание свободной извести в золе около 16%. Зависимость между




Фиг. 1. Зависимость между калорийностью топлива и содержанием в золе свободной извести

* Под калорийностью топлива в настоящей статье подразумевается рабочая теплотворная способность сланца, при вычислении которой учитывается содержание в сланце влаги.

содержанием в мелкой части летучей золы свободной извести и удельной поверхности приведена на фигуре 2, где видно, что чем мельче зола, тем меньше содержится в ней свободной из-




Фиг. 2. Зависимость между содержанием свободной извести в мелкой части летучей золы и удельной поверхности

вести. Поскольку удельная поверхность золы зависит от калорийности сланца и нагрузки котла, то разброс отдельных точек на фигуре достаточно велик. Так, например, содержание свободной извести при удельной поверхности, равной 3000 *см²/г*, колеблется в пределах от 9 до 17%. С увеличением удельной поверхности золы колебания в содержании свободной извести уменьшаются. При удельной поверхности, равной 4500 *см²/г*, содержание свободной извести равно 7...10%.

## Гидравлическая активность мелкой части летучей золы

Гидравлическая активность мелкой части определялась на базе пластичного раствора в соответствии с ГОСТом 310-41.

Образцы кубической формы размером 4×4×4 *см* твердели во влажной среде и испытывались в возрасте 1, 2, 3, 7, 10, 14 и 28 дней.

### а) Водопотребность пластичного раствора

Водопотребность проб золы, отобранных при различных режимах котла, колеблятся в пределах 0,34...0,51. Изменение водопотребности обусловлено нагрузкой котла, содержанием свободной извести и крупностью золы. Средние опытные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Химико-физические показатели золы**

| №№ пп | Количество проб золы | Содержание в золе свободной извести, % | | | Средняя нагрузка котла, тонн пара в час | Средняя удельная поверхность золы, *см²/г* | Среднее водовяжущее отношение |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | мин. | макс. | средн. | | | |
| 1 | 24 | 8 | 10 | 9,0 | 164 | 3540 | 0,36 |
| 2 | 24 | 10 | 12 | 10,8 | 161 | 3520 | 0,35 |
| 3 | 24 | 12 | 14 | 12.9 | 150 | 3480 | 0,37 |
| 4 | 15 | 14 | 16 | 14,9 | 144 | 3170 | 0,41 |

Из приведенных опытных данных видно, что при увеличении содержания в золе свободной извести с 8 до 16% и уменьшении нагрузки котла со 164 до 144 тонн пара в час водовяжущее отношение раствора увеличивается с 0,35 до 0,41.

### б) Гидравлическая активность

Прочность на сжатие исследованной мелкой части летучей золы колебалась в возрасте одного дня в пределах 1,6...28,3 *кгс/см²* и в 28-дневном возрасте в пределах 15...277 *ккс/см²*. Гидравлическая активность золы находится в определенной зависимости от содержания в золе свободной извести и крупности ее частиц.

Средние прочности на сжатие, в зависимости от увеличения содержания в золе свободной извести, приведены в таблице 2.

Таблица 2

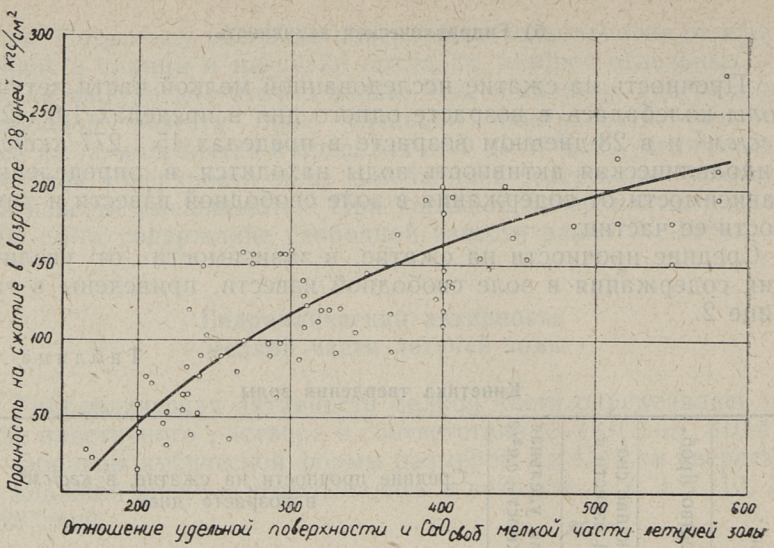
**Кинетика твердения золы**

| №№ пп | Количество проб золы | Содержание свободной извести в золе, % | Средняя удельная поверхность, *см²/г* | Средние прочности на сжатие, в *кгс/см²*, в возрасте дней | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 7 | 10 | 14 | 28 |
| 1 | 24 | 8—10 | 3540 | 12 | 18 | 23 | 44 | 55 | 80 | 132 |
| 2 | 24 | 10—12 | 3520 | 14 | 16 | 21 | 33 | 41 | 61 | 107 |
| 3 | 24 | 12—14 | 3480 | 13 | 13 | 17 | 28 | 38 | 49 | 86 |
| 4 | 15 | 14—16 | 3170 | 9 | 10 | 12 | 16 | 18 | 30 | 55 |

Из опытных данных видно, что при увеличении содержания в золе свободной извести с 8 до 16% прочность ее на сжатие в 28-дневном возрасте уменьшается с 132 до 55 *кгс/см²*. При увеличении содержания свободной извести с 8 до 16% средняя крупность золы уменьшается с 3540 до 3170 *см²/г*. Гидравлическая активность зол с одинаковым содержанием свободной извести и различными удельными поверхностями приведена в таблице 5.

Например, если содержание свободной извести в золе равно 8,7%, то при увеличении удельной поверхности с 2750 до 5130 *см²/г* прочность на сжатие золы в 28-дневном возрасте возрастает соответственно в 4,4 раза т. е. с 63 до 277 *кгс/см²*. При увеличении содержания в золе свободной извести влияние удельной поверхности на гидравлическую активность возрастает еще больше.

При 12,5% содержании свободной извести увеличение удельной поверхности с 2530 до 4350 *см²/г* вызывает 10-кратное повышение ее прочности на сжатие в 28-дневном возрасте. Следовательно, гидравлическая активность мелкой




Фиг. 3. Зависимость гидравлической активности мелкой части от соотношения удельной поверхностью и содержания свободной извести в золе

части летучей золы зависит от соотношения удельной поверхности золы и содержания свободной извести, которое в случае исследованных зол было в пределах от 65 до 695.

Результаты опытов по выяснению зависимости гидравлической активности мелкой части от соотношения крупности золы и содержания свободной извести приведены на фигуре 3. Следовательно, чем ниже содержание в золе свободной извести и чем мельче зола, тем выше ее гидравлическая активность.

## Свойства цементов, изготовленных с использованием мелкой части летучей золы

### 1) Технология изготовления цементов

На базе цементного клинкера завода «Пунане Кунда» и мелкой части летучей золы, рассмотренной в предыдущем разделе, в лаборатории были изготовлены как цементы с добавкой мелкой части золы, так и обыкновенные портландцементы.

Изготовление цементов осуществлялось следующим мето-

дом: клинкер, который был доставлен с завода в сентябре 1965 года, измельчался в лабораторной щековой дробилке и после тщательного перемешивания из него отбиралась средняя проба. После этого добавлялось определенное весовое количество мелкой части летучей золы или гипса и все подвергалось размолу в течение 90 минут в лабораторной шаровой мельнице.

Химико-минералогический состав клинкера по данным цементного завода приведен в таблице 3.

Таблица 3

**Химико-минералогический состав клинкера, %**

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $CaO_{св}$ | $R_2O$ | $SO_3$ | $C_4A$ | $C_3A$ | $C_2S$ | $C_3S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20,28 | 4,91 | 3,80 | 63,41 | 3,09 | 0,85 | 1,95 | 2.1 | 11,60 | 7,50 | 12,8 | 68,00 |

Были изготовлены цементы с добавкой разных мелких частей летучей золы:

I) 15% мелкой части летучей золы и 85% цементного клинкера;

II) 20% мелкой части летучей золы и 80% цементного клинкера;

III) 25% мелкой части летучей золы и 75% цементного клинкера;

IV) 30% мелкой части летучей золы и 70% цементного клинкера.

Для сравнения были изготовлены обыкновенные портланд-цементы следующего состава:

V) 1% природного гипса и 99% цементного клинкера;

VI) 3% природного гипса и 97% цементного клинкера.

Добавка гипса выбиралась таким образом, чтобы содержание $SO_3$ в цементе равнялось 2,5 и 3,5%.

Гидравлическая активность цементов оценивалась при помощи призм 4×4×16 *см*, изготовленных на базе пластичного раствора. Изготовление пластичного раствора и образцов на базе этого раствора проводилось в соответствии с требованиями ГОСТа 310-41.

Образцы выдерживались в формах перед пропариванием 12 часов для достижения необходимой для распалубки прочности. Последняя была необходима для исключения влияния форм на прочностные показатели образцов.

Образцы твердели при пропаривании в режиме 2+6+4

часа (поднятие температуры; выдерживание при максимальной температуре; снижение температуры до 40°С).

Пропаривание проводилось при температуре 100°С.

Пропаренные образцы испытывались в возрасте 24 часов.

### Влияние содержания свободной извести и удельной поверхности золы на гидравлическую активность цементов

Содержащаяся в золе свободная известь существенно влияет на гидравлическую активность сланцезольного портландцемента. Из опытных данных, приведенных в таблице 4, видно, что по сравнению с обыкновенным портландцементом прочность цементов, изготовленных с добавкой золы, с небольшим содержанием свободной извести, повышается, а прочность цементов, изготовленных с добавкой золы с более высоким содержанием свободной извести, уменьшается.

Например, прочность на сжатие цемента с добавкой золы, содержащей небольшое количество (от 7 до 9%) свободной извести, равна 445 *кгс/см²*, т. е. превышает примерно в 1,5 раза прочность на сжатие портландцемента, имеющего обычный состав и прочность, равную 306 *кгс/см²*. При добавке золы с большим содержанием свободной извести прочностные показатели цементов снижаются, а в случае добавки к цементному клинкеру золы, содержащей 13 . . . 15% свободной извести, прочность на сжатие такого же порядка, что и у обыкновенного портландцемента, а прочность на изгиб меньше обыкновенного портландцемента примерно на 20%.

Поэтому возникает вопрос, каково допустимое содержание свободной извести в мелкой части летучей золы при ее использовании для производства сланцезольного портландцемента?

Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо рассмотреть влияние крупности золы на активность цемента.

В таблице 5 приведены опытные данные о влиянии удельной поверхности мелкой части летучей золы на прочность на сжатие и прочность на изгиб цемента с 30% добавкой золы.

Там же приведены данные о двух группах зол, содержание свободной извести в которых практически равно и находится в пределах 8,5 . . . 8,8% и 12,5 . . . 12,6%; при этом удельная поверхность золы изменялась в первом случае в пределах 2750 . . . 5130 *см²/г* и во втором случае — 2530 . . . 4350 *см²/г*.

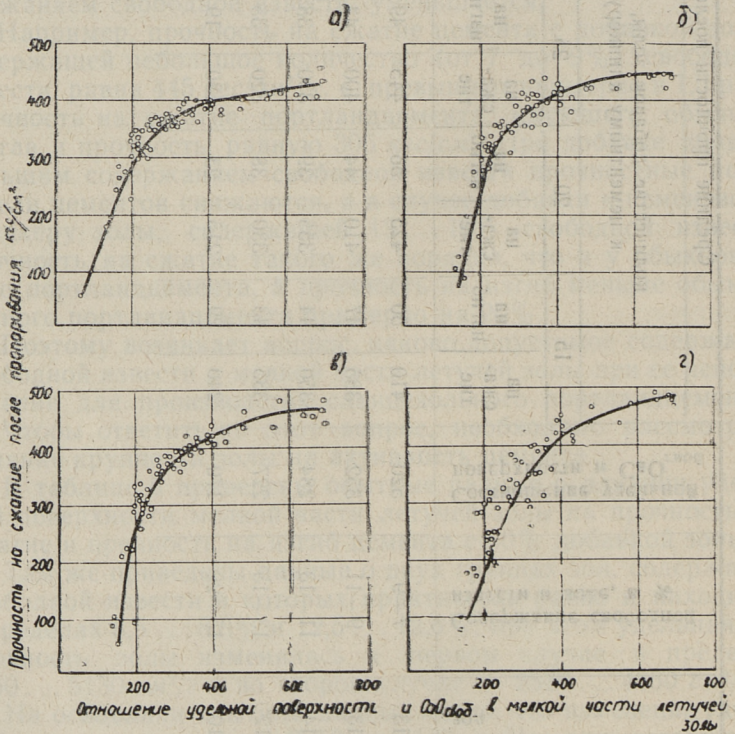
На основании опытных данных видно, что изменение удельной поверхности золы с 2750 до 5130 *см²/г*, при содержании свободной извести 8,7%, соответствует увеличению прочности на сжатие и прочности на изгиб цемента примерно в 1,5 раза. При содержании в золе свободной извести около 12,5%, изме-

**Средние прочности цемента после пропаривания** Таблица 4

| №№ пп | Количество испытанных зол | Содержание свободной извести в золе, в % | Соотношение удельной поверхности и $CaO_{своб}$ | Средние прочности после пропаривания, в *кгс/см²* при | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | количестве добавок золы, в % к цементному клинкеру | | | | | | | | обыкновенном портландцементе с содержанием $SO_3$, в % | | | |
| | | | | 15 | | 20 | | 25 | | 30 | | 2,5 | | 3,5 | |
| | | | | на сжатие | на изгиб | на сжатие | на изгиб | на сжатие | на изгиб | на сжатие | на изгиб | на сжатие | на изгиб | на сжатие | на изгиб |
| 1 | 13 | 7—9 | 520 | 410 | 50 | 425 | 56 | 445 | 49 | 454 | 47 | | | | |
| 2 | 13 | 9—11 | 352 | 385 | 47 | 410 | 44 | 400 | 43 | 390 | 42 | | | | |
| 3 | 14 | 11—13 | 284 | 350 | 44 | 355 | 39 | 350 | 38 | 315 | 37 | | | | |
| 4 | 12 | 13—15 | 227 | 335 | 43 | 330 | 38 | 320 | 35 | 275 | 33 | | | | |
| 5 | 10 | 15—22 | 170 | 240 | 29 | 215 | 23 | 180 | 19,1 | 150 | 16,2 | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | | | 283 | 40 | 306 | 41 |

нение удельной поверхности золы с 2530 до 4350 $см^2/г$ вызывает увеличение прочности на сжатие и прочности на изгиб цемента примерно в 4 раза. Особенно резкое снижение прочности цемента на сжатие и прочности на изгиб наблюдается при удельной поверхности золы ниже 3000 $см^2/г$.

Как видно из вышеприведенного, зависимости активности цемента от удельной поверхности золы и от содержания в золе свободной извести различны — увеличению удельной поверхности соответствует прирост активности, а увеличению содержания в золе свободной извести — уменьшение ее. Значит, одновременный учет влияния на активность цемента указанных факторов возможен при применении соотношения удельной поверхности золы и содержания в золе свободной извести. В дальнейшем мы будем пользоваться соотношением удельной поверхности мелкой части летучей золы и содержания сво-




Фиг. 4. Зависимость прочности на сжатие пропаренных цементных растворов от соотношения удельной поверхности и содержания свободной извести в золе:

*а*) содержание золы в цементе 15%; *б*) содержание золы в цементе 20%; *в*) содержание золы в цементе 25%; *г*) содержание золы в цементе 30%

бодной извести, которое у изученных зол изменяется в пределах 695 . . . 65.

На фигуре 4 приведена зависимость прочности на сжатие пропаренных цементных растворов от соотношения удельной поверхности и содержания свободной извести в добавленной золе.

При увеличении добавки мелкой части летучей золы увеличивается и соотношение удельной поверхности и содержания свободной извести в золе.

Ниже приведены соотношения удельной поверхности мелкой части и содержания свободной извести в зависимости от количества добавки в цементе.

| Количество добавки, в % к цементу | Соотношение удельной поверхности и содержания свободной извести в мелкой части летучей золы |
|---|---|
| 15 | 300 |
| 20 | 330 |
| 25 | 350 |
| 30 | 370 |

В условиях промышленного производства сланцезольного портландцемента количество добавки мельчайшей фракции летучей золы колеблется при дозировке в пределах 18 . . . 28%. Учитывая это, соотношение удельной поверхности мельчайшей фракции летучей золы и содержания свободной извести должно быть в пределах 350 . . . 370.

Таблица 5

**Влияние удельной поверхности золы на прочность цемента**

| №№ пп | Содержание в мелкой фракции летучей золы свободной извести, в % | Удельная поверхность летучей золы, в $см^2/г$ | Прочность на сжатие мелкой части летучей золы в возрасте 28 дней | Цемент с 30% добавкой мелкой части летучей золы, после пропаривания | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | прочность на сжатие, в $кг/см^2$ | прочность на изгиб, в $кг/см^2$ |
| 1 | 8,7 | 2750 | 63 | 312 | 35 |
| 2 | 8,8 | 3040 | 93 | 358 | 37 |
| 3 | 8,5 | 3400 | 110 | 416 | 45 |
| 4 | 8,8 | 4210 | 176 | 439 | 46 |
| 5 | 8,7 | 4820 | 201 | 466 | 49 |
| 6 | 8,8 | 5130 | 277 | 482 | 52 |
| 7 | 12,5 | 2530 | 17,8 | 105 | 9 |
| 8 | 12,5 | 2930 | 39 | 295 | 32 |
| 9 | 12,5 | 3530 | 93 | 342 | 35 |
| 10 | 12,5 | 3900 | 132 | 361 | 37 |
| 11 | 12,6 | 4350 | 162 | 418 | 43 |

### Влияние содержания свободной извести и удельной поверхности золы на расширение цементов при пропаривании

Линейное расширение растворов 1:3 (цемент : вольский песок), изготовленных на базе рассмотренных выше вяжущих, определялось на призмах размерами 4×4×16 *см*. После предварительного выдерживания в течение 12 часов производилась распалубка образцов и замерялась их длина с точностью до 0,1 *мм*. После окончания пропаривания длина призм замерялась вновь. На основании разности между замерами вычислялось расширение с точностью до 0,01%.

В таблице 6 приведены средние опытные данные о расширении цементов в зависимости от содержания в мелкой части летучей золы свободной извести, удельной поверхности и количества добавки к цементному клинкеру.

Таблица 6

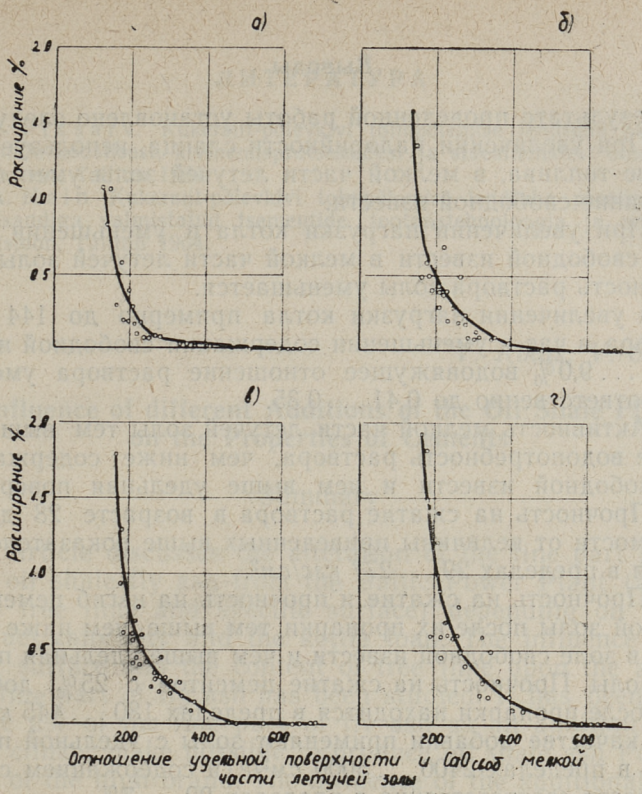
**Расширение цементов, %**

| №№ пп | Количество испытанных зол | Содержание свободной извести в золе, % | Соотношение удельной поверхности и $CaO_{св}$ | Количество золы в цементе, в % | | | | Обыкновенный портландцемент с содержанием в цементе $SO_3$, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 15 | 20 | 25 | 30 | 2,5 | 3,5 |
| 1 | 13 | 7—9 | 520 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | | |
| 2 | 13 | 9—11 | 352 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 0,18 | | |
| 3 | 14 | 11—13 | 284 | 0,10 | 0,23 | 0,30 | 0,65 | | |
| 4 | 12 | 13—15 | 227 | 0,20 | 0,28 | 0,35 | 0,81 | | |
| 5 | 10 | 15—22 | 170 | 0,80 | 1,40 | 1,93 | 2,70 | | |
| 6 | | | | | | | | 0,00 | 0,00 |

Из опытных данных видно, что при содержании в золе 7...9% свободной извести никакого расширения цемента не происходит, что подтверждается также данными о прочности (таблица 4). С увеличением количества добавки золы прочность на сжатие цемента возрастает до 410...445 *кгс/см*$^2$. С содержанием свободной извести в золе 9...11% при 25 и 30%-ной добавке расширение цемента равно 0,10...0,18%. Такое расширение существенного влияния на прочность цементов на сжатие и на изгиб не оказывает.

На фигуре 5 приведена зависимость расширения цементов от соотношения удельной поверхности и содержания свободной извести мелкой части.

Из опытных данных видно, что увеличение расширения це-




Фиг. 5. Зависимость расширения цементов от соотношения удельной поверхности и содержания свободной извести в золе:

*а*) содержание золы в цементе 15%; *б*) содержание золы в цементе 20%; *в*) содержание золы в цементе 25%; *г*) содержание золы в цементе 30%

ментов с 15, 20, 25 и 30% добавками золы наблюдается при соотношениях удельной поверхности и содержания свободной извести равными 300, 330, 350 и 370. Если рассматривать прочностные данные, то видим, что при тех же самых соотношениях удельной поверхности золы и содержания свободной извести начинается интенсивное снижение прочности цементов на сжатие и на изгиб.

Следовательно, чем меньше содержание свободной извести, и чем больше соотношение удельной поверхности золы и содержания в золе свободной извести, тем меньше расширение сланцезольных портландцементов при пропаривании.

На основе опытных данных можно сделать вывод о том, что в случае сланцезольных портландцементов можно допустить линейное расширение при пропаривании до 0,20% без ущерба для прочности изделий.

## Выводы

В результате проведенной работы установлено следующее:

1) При увеличении калорийности сланца, используемого в качестве топлива, в мелкой части летучей золы уменьшается содержание свободной извести.

2) При увеличении нагрузки котла и уменьшении содержания свободной извести в мелкой части летучей золы водопотребность раствора золы уменьшается.

При увеличении нагрузки котла примерно до 144 . . . 164 тонн пара в час и уменьшении содержания свободной извести до 14,9 . . . 9,0% водовяжущее отношение раствора уменьшается соответственно до 0,41 . . . 0,35.

3) Активность мелкой части летучей золы тем выше, чем меньше водопотребность раствора, чем ниже содержание в золе свободной извести и чем выше удельная поверхность золы. Прочность на сжатие раствора в возрасте 28 дней, в зависимости от величины приведенных выше показателей, находится в пределах 29 . . . 277 *кгс/см*$^2$.

4) Прочность на сжатие и прочность на изгиб цементов с добавкой золы после их пропарки тем выше, чем ниже содержание в золе свободной извести и чем выше удельная поверхность золы. Прочность на сжатие цементов с 25% добавкой золы после пропарки находится в пределах 180 . . . 445 *кгс/см*$^2$, если в качестве добавки применяют золы с удельной поверхностью в пределах 2400 . . . 5000 *см*$^2$*/г*, и содержанием свободной извести соответственно в пределах 22 . . . 7%.

5) Активность цементов с добавкой золы зависит от соотношения удельной поверхности и содержания свободной извести в мелкой части летучей золы, использованной в качестве добавки. С увеличением количества добавки к цементу соотношение удельной поверхности и свободной извести увеличивается.

Прочность на сжатие цементов с добавкой 15, 20, 25 и 30% золы больше прочности на сжатие обыкновенного портландцемента в 1,4 раза и прочность на изгиб соответственно в 1,1 раза, если соотношение удельной поверхности и содержания свободной извести в золе, использованной в качестве добавки, соответственно не ниже 300, 330, 350 и 370.

6) Чем больше соотношение удельной поверхности и содержания свободной извести в мелкой части летучей золы, тем меньше расширение цементов с добавкой золы при пропаривании. У цементов с добавкой золы линейное расширение раствора не должно превышать 0,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Piksarv. Kukersiit-põlevkivi tolmpõlemise lendtuha peenemate fraktsioonide koostisest, kivinemisprotsessidest ja sideainelistest omadustest. Dissertatsioon, Tallinn 1964.
2. A. Hain Kukersiit-põlevkivi tolmpõlemise lendtuha peenima fraktsiooni lisandiga valmistatud tsementide tootmistehnoloogia ja omadused. Dissertatsioon, Tallinn 1964.

*V. Kikas, V. Soonike*

## The Influence of different Additions of the Oil Shale Fly Ash on the Properties of Cements

Summary

The article discusses the alteration of the fine part properties of oil shale fly ash from the Baltic Power Plant (as content of free lime and specific surface) depending on the oil shale fuel caloricity and the kettle load. The influence of the specific surface and the content of free lime upon the activity of the fine part of fly ash has been studied. It has been found that the use of the fine part of fly ash as an addition to the cement clinker make possible to produce oil shale ash Portland cement of the high brand. The influence of the additional quantity of the fine part of fly ash upon the activity and the expansion of cements at steaming has been established.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21.001.42

*В. Х. Кикас, Э. Ю. Пиксарв, В. Р. Соонике*

# ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА НА ЗАВОДЕ «ПУНАНЕ КУНДА»

Обширные лабораторные исследования, проведенные научно-исследовательской лабораторией строительных материалов ТПИ в области изучения свойств вяжущих-цементов, получаемых при совместном помоле клинкера портландцемента и различных фракций летучей золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита, позволили разработать новый, эффективный вид портландцемента.

При совместном помоле клинкера портландцемента и выделяемой из летучей золы мельчайшей фракции, содержащей, в основном, частицы размером до 15 *мк,* получается быстротвердеющий и высокомарочный цемент — так называемый сланцезольный портландцемент.

Опытное промышленное производство сланцезольного портландцемента было начато в 1960 году, когда на старом цементном заводе «Пунане Кунда» было изготовлено 60 тонн этого цемента, и в том же году, на Ахтмеском комбинате строительных материалов изготовлено еще 80 тонн. Марка полученного цемента была «600 . . . 800». Следующая опытная партия цемента была выпущена в Таллине на заводе сланцезольных вяжущих «Кукермит» в ноябре-декабре 1961 года. Клинкер, необходимый для изготовления сланцезольного портландцемента, транспортировался в Таллин вагонами с цементного завода «Пунане Кунда», а мельчайшая фракция летучей золы — с Прибалтийской ГРЭС. На заводе «Кукермит» было изготовлено 850 тонн сланцезольного портландцемента.

После этого сланцезольный портландцемент изготовлялся только на цементном заводе «Пунане Кунда». Объем опытного производства сланцезольного портландцемента был следующим:

1963 год — 3080 тонн,
1964 год — 18 000 тонн,

1965 год — 38 600 тонн,
1966 год — 30 900 тонн.

Произведенный цемент удовлетворял в условиях нормального твердения требованиям марки «600» и в условиях гидротермического твердения — требованиям марки «700».

## Технология и промышленный контроль производства сланцезольного портландцемента

### 1. Исходные материалы

**Зола.** Мельчайшая фракция летучей золы, используемая для производства сланцезольного портландцемента, получается из электрофильтров котельных агрегатов Прибалтийской ГРЭС. Мельчайшая фракция летучей золы должна обладать определенным зерновым составом, что обеспечивает определенный химический состав и физические свойства. Последние требования будут удовлетворены при условии, что мельчайшая фракция состоит, в основном, из частиц размером ниже 15 *мк*. Эта фракция не должна содержать частиц крупнее 30 *мк*. Так как определение частиц размером меньше 30 *мк* в производственных условиях затруднительно, качество мельчайшей фракции летучей золы определяется при помощи более доступных показателей: по величине удельной поверхности и содержанию свободной извести, а именно: удельная поверхность золы должна быть по меньшей мере равной 3200 *см*$^2$*/г*, а содержание свободной извести не должно превышать 9,5%.

Золу с такими показателями можно получать в процессе золоулавливания на электростанции без каких-либо дополнительных расходов при следующих условиях:

а) золоуловительные устройства — циклоны, электрофильтры должны быть исправными и эксплуатироваться в соответствии с инструкцией. В этом случае количество летучей золы, попадающей в атмосферу, не будет превышать пределов, предусмотренных санитарными нормами — 0,5 *г*/*м*$^3$. Удельная поверхность мельчайшей фракции летучей золы, получаемой в этих условиях, будет больше 3200 *см*$^2$*/г* и в золе не будет содержаться частиц крупнее 30 *мк*.

б) теплотворная способность сухого сланца, используемого в качестве топлива, должна быть не менее 2900 *ккал*/*кг* (эксплуатационная теплотворная способность 2250 *ккал*/*кг*). При сжигании такого сланца при нормально работающих золоуловительных устройствах получается требуемая мельчайшая фракция летучей золы. Неудовлетворительную работу

золоуловительных устройств (количество улетающей в атмосферу золы 2,5 ... 3,5 *г/м*$^3$) можно частично компенсировать за счет использования высококалорийного топлива с теплотворной способностью не менее 3100 *ккал/кг* или эксплуатационной теплотворной способностью не менее 2450 *ккал/кг*.

**Клинкер.** Цементный клинкер, используемый для производства сланцезольного портландцемента, является текущей продукцией завода. Требования к клинкеру аналогичны предъявляемым к клинкеру для производства обычного портландцемента.

### 2. Технология производства

Промышленный сланцезольный портландцемент, получаемый на цементном заводе «Пунане Кунда», изготовляется путем совместного помола клинкера портландцемента и мельчайшей фракции летучей золы в обыкновенной цементной шаровой мельнице. Гипс к сланцезольному портландцементу не добавляется, так как его заменяет содержащийся в мельчайшей фракции летучей золы ангидрит ($CaSO_4$). Зола, используемая в производстве, подается при помощи пневмотранспорта в бункер добавок, где дозируется при помощи шнекового питателя. Клинкер дозируется тарельчатым питателем. Качество сланцезольного портландцемента получается лучшим в том случае, когда количество мельчайшей фракции летучей золы в цементе составляет 20 ... 25%. Принимая во внимание неточность дозировки, по техническим условиям допускаются колебания количества добавки золы в пределах 18 ... 28%. Помол цемента производится до тонкости, при которой остаток на сите 008 составляет 1,5 ... 4%, при этом удельная поверхность цемента составляет 3900 ... 3200 *см*$^2$*/г*.

Партии сланцезольного портландцемента, изготовленные в 1965—1966 годах, имели следующий зерновой состав:

частицы размером свыше 80 *мк* — 1 ... 5%,
80 ... 30 *мк* — 11 ... 25%,
ниже 30 *мк* — 70 ... 85%.

При этом следует учитывать, что размер частиц добавляемой золы меньше 30 *мк*. В зависимости от крупности (удельной поверхности) золы и ее количества изменяется и удельная поверхность цемента. Удельная поверхность цемента тем больше, чем выше удельная поверхность золы и чем больше добавка золы. Размельчению цемента способствует также вода, подаваемая в мельницу через распылитель и предназначенная для гашения свободной извести и интенсификации по-

мола. Количество воды, подаваемое в мельницу, составляет 200 . . . 400 *л/час* (при производительности мельницы до 30 *т/час*).

Однако совместный помол мелкой золы и крупного клинкера нецелесообразен, так как при этом в значительной степени тормозится измельчение клинкера, существенно снижается производительность мельницы. Клинкер необходимо вначале размалывать отдельно, а затем совместно с золой. Помол следует осуществлять в двухкамерной мельнице, подавая мельчайшую фракцию летучей золы во вторую камеру. Дальнейший помол сланцезольного портландцемента запланировано проводить в сепараторной мельнице.

Производство сланцезольного портландцемента на цементном заводе «Пунане Кунда» осуществляется до сего времени периодически. Помол его производится при поступлении на цементный завод 5 вагонов — цементовозов. За один период помола выпускается около 1000 тонн сланцезольного портландцемента, который отпускается 300-тонными партиями.

### 3. Контроль и качество продукции

В ходе производства сланцезольного портландцемента осуществляется постоянный лабораторный контроль. Прежде всего контролируется содержание золы в цементе. Содержание золы определяется путем определения титра сланцезольного портландцемента, соответствующего клинкера и мельчайшей фракции летучей золы. Затем, как и в производстве портландцемента, определяется время схватывания, прочность и равномерность изменения объема.

#### а) Равномерность изменения объема сланцезольного портландцемента

Промышленный сланцезольный портландцемент, содержание золы в котором 20 . . . 25%, всегда удовлетворяет требованиям ГОСТа 310-60 и ГОСТа 10178-62, предъявляемым к равномерности изменения объема. При определении равномерности изменения объема согласно АСТМ-С-151 (в автоклаве при 20,5 *ати*) к цементу предъявляются более серьезные требования. Однако сланцезольный портландцемент выдерживает также и эти испытания (его расширение ниже 0,5%).

Величина автоклавного расширения зависит, прежде всего, от количества содержащейся в цементе окиси магния и негашеной свободной окиси кальция. С увеличением тонкости помола цемента автоклавное расширение уменьшается.

В таблице 1 приведены результаты определения автоклав-

ного расширения сланцезольного портландцемента, произведенного в 1965 и 1966 годах. На основании данных, приведенных в таблице 1, видно, что среднее линейное расширение теста у 49 проб сланцезольного портландцемента при вероятности в 99,7% было равно 0,17 ... 0,21%. Удельная поверхность сланцезольного портландцемента колебалась в пределах 2700 ... 4000 *см²/г*. Средние пределы колебаний расширения портландцемента, произведенного за этот период на заводе «Пунане Кунда», значительно шире — 0,07 ... 0,39%. Удельная поверхность портландцемента была 2700 ... 4600 *см²/г*. Следовательно, расширение сланцезольного портландцемента при автоклавных испытаниях колеблется в более узких пределах, чем у обыкновенного портландцемента.

Таблица 1

**Автоклавное расширение**

| Вид цемента | Состав цемента | Кол. отдельных опытов | Линейное расширение теста, в % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | среднее | средние пределы расширения при вероятности 99,7 % | |
| | | | | мин. | макс. |
| Сланцезольный портландцемент | Клинкера 73—85%<br>Золы 27—15% | 49 | 0,19 | 0,17 | 0,21 |
| Портландцемент | Клинкера 80—90%<br>Гипса 4—6%<br>Трепела 2—12%<br>Песка 4—14% | 26 | 0,23 | 0,07 | 0,39 |

Расширение портландцемента завода «Пунане Кунда» уменьшается, в основном, за счет добавляемого к цементу трепела, который, как известно, уменьшает автоклавное расширение. В таблице 2 приведены результаты определения автоклавного расширения портландцемента и сланцезольного портландцемента, изготовленных в лабораторных условиях на базе одних и тех же клинкеров. Использованные клинкеры имели следующие составы:

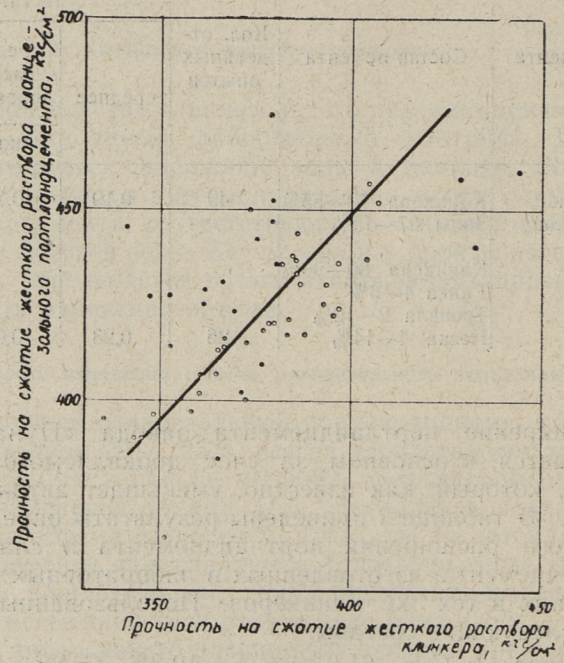
Клинкер I: $C_3S$—61,0%; $C_2'S$=12,8%, $C_4AF$=11,60%, $C_3A$=7,50%, $R_2O$=1,95%, $SO_3$=2,1%;

Клинкер II: $C_3S$—58,0; $C_2S$=16,6%, $C_4AF$=10,8%, $C_3A$=7,1%, $R_2O$=1,2%, $SO_3$=1,63%.

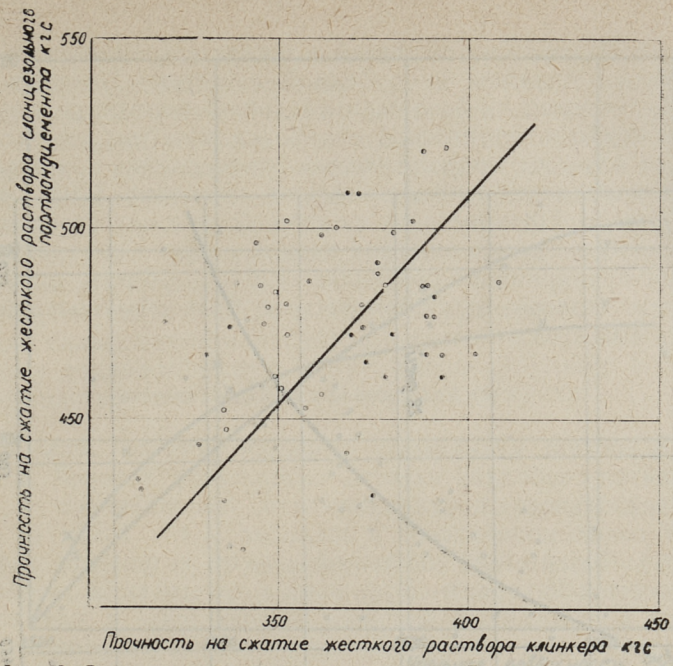
Таблица 2

**Автоклавное расширение портландцемента и сланцезольного портландцемента, изготовленных в лабораторных условиях**

| №№ пп | Наименование клинкера | Состав цемента, % | | | | Удельная поверхность цемента, $см^2/г$ | Автоклавное расширение, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | клинкер | гипс | трепел | мельчайшая фракция летучей золы | | |
| 1 | Клинкер I | 99 | 1 | — | | 3400 | 3,10 |
| 2 | | 97 | 3 | — | | 3420 | 3,27 |
| 3 | | 87 | 3 | 10 | | 3690 | 0,14 |
| 4 | | 80 | — | — | 20 | 3470 | 0,26 |
| 5 | | 75 | — | — | 25 | 3410 | 0,35 |
| 6 | Клинкер II | 98 | 2 | — | — | 3360 | 2,80 |
| 7 | | 96 | 4 | — | — | 3370 | 2,82 |
| 8 | | 87 | 3 | 10 | — | 3580 | 0,23 |
| 9 | | 80 | — | — | 20 | 3240 | 0,22 |
| 10 | | 75 | — | — | 25 | 3220 | 0,31 |




Фиг. 1. Зависимость прочности на сжатие 3-дневных образцов жесткого раствора сланцезольного портландцемента от прочности жесткого раствора использованного клинкера. Клинкер размолот совместно с гипсом (3,2%) в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 3000 $см^2/г$

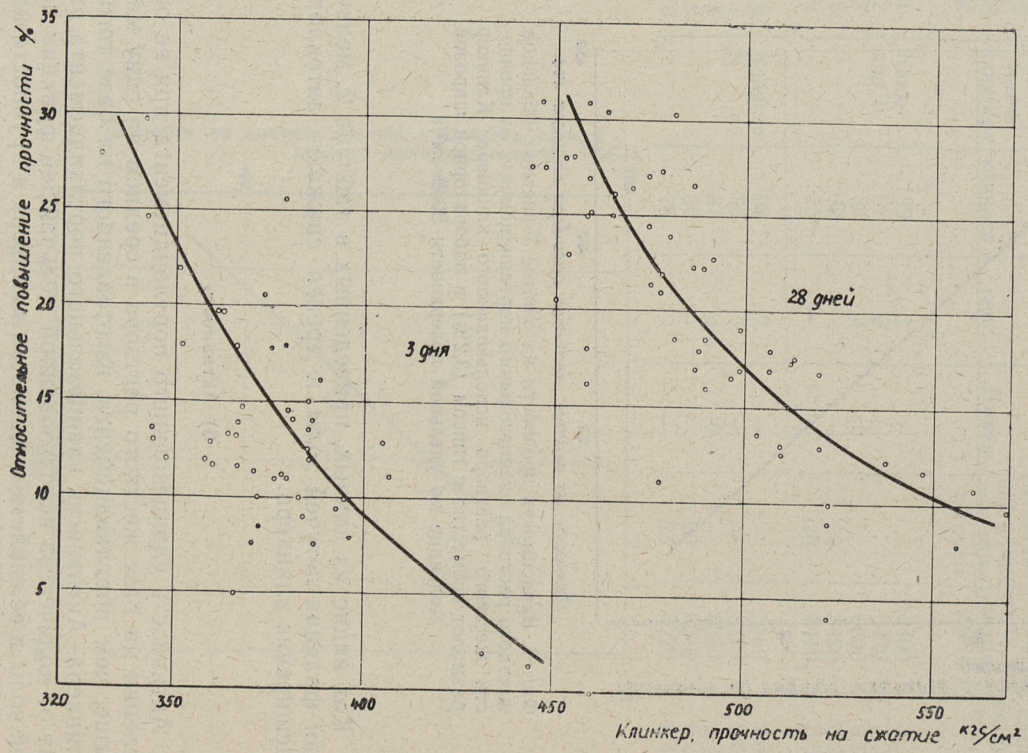



Фиг. 2. Зависимость прочности на сжатие 7-дневных образцов жесткого раствора сланцезольного портландцемента от прочности жесткого раствора использованного клинкера. Клинкер размолот совместно с гипсом (3,2%) в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 3000 $см^2/г$

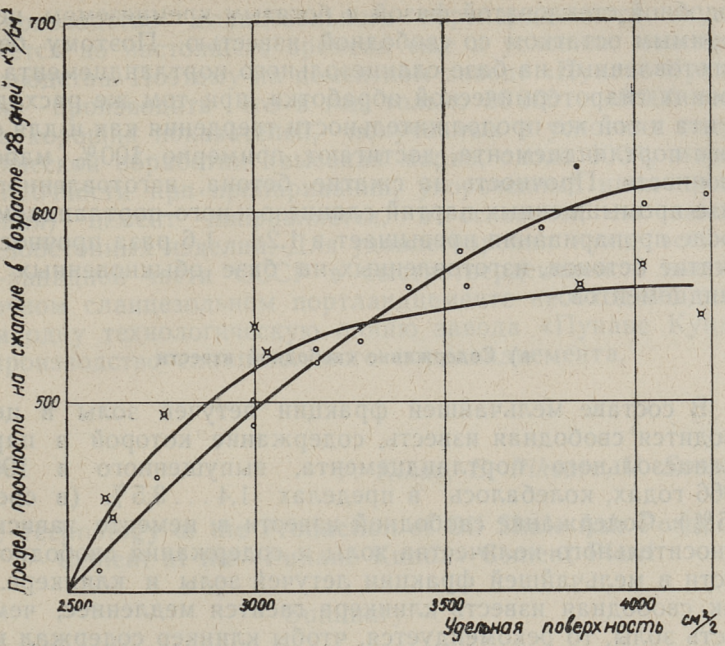
Как видно из данных, приведенных в таблице 2, мельчайшая фракция летучей золы и трепел снижают автоклавное расширение клинкера.

### б) Активность

Активность сланцезольного портландцемента при ее определении на базе жесткого раствора в среднем на одну марку выше, чем портландцемента, изготовленного на базе того же клинкера. Активность сланцезольного портландцемента зависит от количества использованной мельчайшей фракции летучей золы и ее свойств, активности клинкера и крупности клинкерной части. Активность клинкера значительнее влияет на активность сланцезольного портландцемента в начальные сроки твердения. На фигурах 1, 2, где приведены средние показатели помолов сланцезольных портландцементов, произведенных в 1965 ... 1966 гг., видно, что активность цемента про-




Фиг. 3. Относительное повышение активности портландцемента в зависимости от активности исходного клинкера




Фиг. 4. Зависимость активности портландцемента в сланцезольного портландцемента от удельной поверхности цемента: *1.* портландецемент, *2.* сланцезольный портландцемент.

порциональна активности использованного клинкера. Вообще, мельчайшая фракция летучей золы усредняет колебания качества клинкера. На фигуре 3 изображено относительное повышение активности сланцезольного портландцемента, выпущенного в 1965 . . . 1966 годах, в зависимости от активности клинкера. Как видно из фигуры, влияние добавки золы на клинкера с более низкой активностью больше, чем на клинкера с высокой активностью.

Тонкость помола клинкерной составляющей больше влияет на активность сланцезольного портландцемента, чем на активность обычного портландцемента (фиг. 4). При существующей технологии, когда сланцезольный портландцемент получается при совместном помоле клинкера и золы, активность цемента больше при тонкости помола его 3500 . . . 3700 *см²/г.*

Преимущества сланцезольного портландцемента по сравнению с обычным портландцементом очень хорошо выявляются при гидротермической обработке. Эффективность сланцезольного портландцемента в этих условиях обуславливается реакцией между содержащимися в золе кислой, шлако-

подобной стекловатой фазой и богатым кремнеземом, нерастворимым остатком со свободной известью. Поэтому бетоны, изготовленные на базе сланцезольного портландцемента в условиях гидротермической обработки, при том же расходе цемента и той же продолжительности твердения как и для обычного портландцемента, достигают примерно 100% марочной прочности. Прочность на сжатие бетона, изготовленного на базе промышленных партий сланцезольного портландцемента, после пропаривания превышает в 1,2 ... 1,6 раза прочность на сжатие бетонов, изготовленных на базе обыкновенных портландцементов.

**в) Содержание свободной извести**

В составе мельчайшей фракции летучей золы в цемент вводится свободная известь, содержание которой в партиях сланцезольного портландцемента, выпущенного в 1964 ... 1966 годах, колебалось в пределах 1,4 ... 3,5% (в среднем 2,5%). Содержание свободной извести в цементе зависит от относительного количества золы и содержания свободной извести в мельчайшей фракции летучей золы и клинкере. Так как свободная известь клинкера гасится медленнее, чем известь золы, то рекомендуется, чтобы клинкер содержал минимальное количество свободной извести. Как упоминалось выше, в мельницу подается вода для гашения свободной извести, содержащейся в клинкере и золе. По данным анализов количество негашеной извести в партиях сланцезольного портландцемента находится в пределах 0,2 ... 1,5% (в среднем 1%).

**г) Содержание $SO_3$**

Мельчайшая фракция летучей золы содержит 8 ... 9,5% $SO_3$, клинкер же цементного завода «Пунане Кунда» 0,6 ... 2,0%. При добавке 18 ... 28% золы, в зависимости от содержания в мельчейшей фракции летучей золы и клинкере $SO_3$, количество последнего составляет в сланцезольном портландцементе 2,5 ... 3,5%. Только в редких случаях при высоком содержании в клинкере и в мельчайшей фракции летучей золы $SO_3$, количество последнего может превысить 3,5%. Так как производимый цемент гомогенизируется в силосе в процессе помола при помощи аэрации, то фактически содержание гипса в цементе не превышает допустимой нормы. Как показывают данные анализа промышленных партий сланцезольного портландцемента, это количество гипса связывается в течение первого дня твердения.

Производство сланцезольного портландцемента осуществляется до настоящего времени еще в условиях опытного производства. Поэтому на цементном заводе «Пунане Кунда» можно производить его в год только 30 000 ... 40 000 тонн. Из-за хороших показателей, получаемых в условиях гидротермической обработки (высокая марка, около 100% марочной прочности при пропаривании, укороченный цикл пропаривания) цемент направляется, в основном, на заводы железобетонных изделий. Для удовлетворения нужд всей северо-западной части СССР в быстротвердеющем и высокомарочном сланцезольном портландцементе необходимо перевести одну технологическую линию завода «Пунане Кунда» на производство сланцезольного портландцемента.

*V. Kikas, E. Piksarv, V. Soonike*

**The Technology of the Production of Oil Shale Ash Portland Cement at the «Punane Kunda» Cement Plant**

Summary

The article presents a review on the technology of production and the qualities of oil shale ash Portland cement produced in 1960 ... 1967 at the «Punane Kunda» Cement Plant. The activities of Portland cement are compared with the activities of oil shale ash Portland cement as well as their soundnesses at autoclave treatment are. The dependence upon the activity of oil shale ash Portland cement and that of clinker used has been established. The data on the content of slaked and unslaked free lime and $SO_3$ in oil shale ash Portland cement are presented.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21:620.1.001.41

*Р. Э. Отсман, В. Х. Кикас*

# БЕТОНЫ НА СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ

За ряд лет сланцезольный портландцемент заслужил высокую оценку строителей и завоевал в республике незаменимую область применения.

До настоящего времени цементным заводом «Пунане Кунда» выпущено в порядке опытных партий свыше 130 тыс. тонн сланцезольного портландцемента. Подавляющая часть его использована для изготовления крупногабаритых армированных и преднапряженных конструкций из высокопрочного бетона марки 300...500.

В связи с перспективами более широкого производства и применения этой разновидности цемента естественно возникает вопрос об эффективности его использования и долговечности приготовленного на нем бетона.

Нижеприведенные результаты опытов позволяют оценить свойства бетона на сланцезольном портландцементе, и по тенденции изменения его качественных показателей за 7 лет дать прогноз о характере дальнейших изменений его свойств.

Как известно, сланцезольный портландцемент производят путем совместного помола портландцементного клинкера и мельчайшей фракции летучей золы горючего сланца-кукерсита без применения каких-либо других добавок [1]. Необходимое количество гипса, добавляемое при помоле портландцементов, обеспечивается в данном случае содержанием гипса-ангидрита в мельчайшей фракции золы.

В начале октября месяца 1960 г. на заводе «Пунане Кунда» была изготовлена первая промышленная опытная партия сланцезольного портландцемента. Для ее производства были применены портландцементный клинкер, взятый из текущей продукции завода (73%) и мельчайшая фракция летучей золы (27%), доставлявшаяся на завод с Прибалтийской ГРЭС. Составляющие цемента характеризовались нижеследующими данными.

А. Мельчайшая фракция золы.

Гидромодуль 0,54; удельная поверхность 3900 *см²/г;* химический состав, в %:

$CaO_{общ}$ — 28,5; $CaO_{раств}$ — 27,2; $CaO_{своб}$ — 4,5; MgO — 3,4; $SiO_{2общ}$ — 36,3; $SiO_{2раств}$ — 12,5; $R_2O_{3общ}$ — 16,2; $R_2O_{3раств}$ — 11,8 $SO_3$ — 8,3; $CO_2$ — 1,2; $K_2O_{общ}$ — 5,4; $K_2O_{раств}$ — 2,6; $Na_2O$ — 0,1. Содержание $2CaO \cdot SiO_2$ — 10,2 и $CaO \cdot Al_2O_3$ — 1,1%.

Б. Портландцементный клинкер.

Состав, в %:
$CaO_{своб}$ — 0,95; MgO — 3,88; $SiO_2$ — 21,82; $Al_2O_3$ — 5,78; $Fe_2O_3$ — 4,70. Нерастворимый остаток 0,60; потери при прокаливании — 0,54; $C_3S$ — 54,82; $C_2S$ — 18,88; $C_3A$ — 7,33; $C_4AF$ — 14,29. Коэффициент насыщения — 0,89.

Полученный после совместного помола клинкера и фракции летучей золы сланцезольный портландцемент имел удельную поверхность 4000 *см²/г* и удельный вес 3,09 *г/см³*. Нормальная густота цементного теста — 23,5%. Начало схватывания цемента — 3 часа 25 минут, конец — 5 часов 55 минут.

Прочностные показатели цемента (по ГОСТ 310-41) приведены в таблице 1.

Таблица 1

| №№ пп | Возраст образцов, в днях | Предел прочности, *кгс/см²* | | |
|---|---|---|---|---|
| | | на сжатие | | на изгиб |
| | | жесткий раствор | пластичный раствор | пластичный раствор |
| 1 | 3 | 380 | 199 | 40 |
| 2 | 7 | 530 | 297 | 54 |
| 3 | 28 | 710 | 404 | 67 |

На основе этого же клинкера были изготовлены как обыкновенный портландцемент, так и портландцементы с инертной и активной минеральной добавками. В таблице 2 приведены результаты испытания образцов из жесткого раствора.

До начала опытов на заводе сборного железобетона бетонные смеси приготовлялись в лабораторных условиях. Бетонные образцы — кубы, имевшие состав 1:4,5; 1:6,5 и 1:7,5 (цемент : песок + известняковый щебень) и одинаковую подвижность бетонных смесей в 2 *см* по стандартному конусу твердели в пропарочной камере. Режим пропаривания —

Таблица 2

| №№ пп | Состав цемента, в % | | | | Предел прочности на сжатие, *кгс/см²* в возрасте | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | клинкер | гипс | кварц. песок | трепел* | 3 дн. | 7 дн. | 28 дн. |
| 1 | 97 | 3 | — | — | 275 | 395 | 525 |
| 2 | 87 | 3 | 10 | — | 240 | 345 | 470 |
| 3 | 82 | 3 | — | 15 | 265 | 380 | 500 |

* Из Брянска.

2+6+2 часа при температуре +90°С. Кроме сланцезольного портландцемента в аналогичных бетонных смесях применялись обычные портландцементы завода «Пунане Кунда» и завода Броцени Латвийской ССР. Результаты лабораторных опытов собраны в таблицу 3.

В рамках программы заводские опыты, согласованные с Таллинским заводом железобетонных изделий, проводились в двух направлениях. В первом направлении сланцезольный портландцемент применялся для серийного изготовления рядовой продукции завода по установленной на заводе рецептуре бетонных смесей. Во втором — из опытных смесей с широким диапазоном расхода цемента изготовлялись бетонные детали и в большом количестве образцы. Опыты первой серии служили для получения сравнительных данных в отношении применявшихся на заводе других видов цемента, а опыты второй серии — для выяснения влияния количества нового цемента как на формовочные свойства бетонных смесей и качество изделий, так и на изменение прочности при более длительных сроках хранения бетона.

Заполнители для бетона — кварцевый песок из карьера «Мяннику» и известняковый щебень карьера «Ласнамяэ», были те же, что и при производстве обычной продукции завода. Перемешивание бетонной смеси проводилось в бетономешалках свободного падения с емкостью барабанов 1200 *л*.

В ходе перемешивания бетонных смесей со всей очевидностью выявилась низкая водопотребность смесей на сланцезольном портландцементе. При обычной дозировке воды показатель подвижности этих смесей оказался в пределах 4...5 *см*, в то время когда смеси такого же состава на обычном портландцементе дали осадку стандартного конуса в 1...2 *см*. Однако при одинаковых подвижностях по конусу бетонные смеси на сланцезольном портландцементе имели значительно лучшую удобоукладываемость, так при подвижности около 1 *см* они без затруднений заполняли вибрируе-

Таблица 3

| №№ пп | Цемент | | | Бетонная смесь | | | | Бетон | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | наименование | предел прочности на сжатие жесткого раствора в возрасте 28 дней, в *кгс/см²* | содержание клинкера, % | состав по весу-цемент: заполнитель | В/Ц | осадка конуса, *см* | расход цемента, *кг/м³* | предел прочности на сжатие, *кгс/см²* | удельный расход, в *кг* на единицу прочности | |
| | | | | | | | | | цемента | клинкера |
| 1 | Портландцемент с завода «Пунане Кунда» | 510 | 87 | 1:7,5 | 0,85 | 2 | 254 | 95 | 2,67 | 2,35 |
| 2 | | | | 1:6,5 | 0,72 | 2 | 291 | 114 | 2,55 | 2,24 |
| 3 | | | | 1:4,5 | 0,52 | 3 | 400 | 183 | 2,19 | 1,93 |
| 4 | Портландцемент с завода «Броцени» (Латв. ССР) | 615 | 87 | 1:7,5 | 0,90 | 2,5 | 250 | 91 | 2,75 | 2,42 |
| 5 | | | | 1:6,5 | 0,76 | 2 | 293 | 131 | 2,23 | 1,96 |
| 6 | | | | 1:4,5 | 0,60 | 2 | 389 | 172 | 2,26 | 1,99 |
| 7 | Сланцезольный портландцемент с завода «Пунане Кунда» | 710 | 73 | 1:7,5 | 0,70 | 2 | 265 | 214 | 1,24 | 0,91 |
| 8 | | | | 1:6,5 | 0,62 | 2 | 298 | 259 | 1,15 | 0,84 |
| 9 | | | | 1:4,5 | 0,47 | 2 | 406 | 295 | 1,38 | 1,01 |

Таблица 4

| №№ пп | Расход цемента в бетоне, *кг/м³* | Осадка стандартного конуса, *см* | Режим пропаривания: продолжительность этапов, *час* | Режим пропаривания: температура, средн. °С | Режим пропаривания: температура, макс. °С | Прочность на сжатие после пропаривания, *кгс/см²* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **А. Бетоны на сланцезольном портландцементе** | | | |
| 1 | 270 | 1,5 | без выдержки<br>пропаривание 8<br>остывание 2 | — | — | 259 |
| 2 | 250 | 0,5 | предварительная выдержка 3<br>поднятие температуры 4<br>пропаривание 5<br>остывание 3 | 80 | 100 | 284 |
| 3 | 270 | 1,0 | предв. выдержка 3<br>пропаривание 6 | — | — | 270 |
| 4 | 270 | 1,5 | без выдержки<br>пропаривание 8 | — | — | 216 |
| 5 | 250 | 0,5 | без выдержки<br>поднятие температуры 4<br>пропаривание 5<br>остывание 8* | 76 | 100 | 306 |
| 6 | 270 | 1,5 | предв. выдержка 2<br>поднятие температуры 2<br>пропаривание 9<br>остывание 1 | 80 | 86 | 289 |
| | | | **Б. Бетоны на брянском пуццолановом портландцементе** | | | |
| 7 | 320 | — | без выдержки<br>пропаривание 12 | 81 | 96 | 171 |
| 8 | 320 | — | без выдержки<br>пропаривание 14 | 72 | 98 | 176 |
| 9 | 320 | — | предв. выдержка 1<br>пропаривание 12 | 72 | 98 | 142 |
| 10 | 350 | 1,8 | предв. выдержка 1<br>пропаривание 10 | 75 | 92 | 135 |
| 11 | 490 | 0,6 | предв. выдержка 2<br>пропаривание 10 | 76 | 84 | 232 |
| 12 | 350 | — | без выдержки<br>пропаривание 11 | 94 | 100 | 154 |
| 13 | 350 | 1,9 | без выдержки<br>пропаривание 10 | 88 | 100 | 148 |

* Из-за задержки при выгрузке панели оставались в камере 8 часов.

мые формы. Опыты, как и приведенные в таблице 2 данные, подтверждают наличие у сланцезольного портландцемента свойств пластифицированных цементов.

Из всех бетонных смесей первой серии были изготовлены панели междуэтажных перекрытий и панели ПКЖ. Панели междуэтажных перекрытий, в основном 4- и 6-пустотные, имели длину 6,25 *м* и ПКЖ — 5,96 *м*. Толщина панели соответственно равнялась 22 и 26 *см*. Проектная марка бетона «200». Без исключения все пропаренные изделия на сланцезольном портландцементе были доброкачественными. При внешнем осмотре у них не обнаружилось ни трещин, ни пустот, ни каких либо прочих дефектов.

Свойства бетонных смесей и бетонов рядовой продукции на сланцезольном портландцементе характеризовались следующими показателями (табл. 4).

Наряду с опытными результатами применения сланцезольного портландцемента в таблице 4 приводятся также данные о бетонах рядовых изделий на пуццолановом портландцементе Брянского цементного завода марки «400», который в это время являлся основным вяжущим на Таллинском заводе железобетонных изделий.

По данным таблицы 4 бетоны, близкие по расходу цемента, имеют следующие сравнительные показатели:

Таблица 5

| №№ пп | Расход цемента, *кг/м³* | Суммарная продолжительность цикла пропаривания, *час* | Предел прочности на сжатие после пропаривания | |
|---|---|---|---|---|
| | | | *кгс/см²* | % от проектной марки |
| | **А. На сланцезольном портландцементе** | | | |
| 1 | 270 | 10 | 259 | 130 |
| 2 | 250 | 12 | 284 | 142 |
| 3 | 270 | 6 | 270 | 135 |
| 4 | 270 | 8 | 216 | 108 |
| 5 | 250 | 17 | 306 | 153 |
| 6 | 270 | 12 | 289 | 145 |
| Средн. | 263 | 10,8 | 266 | 133 |
| | **Б. На брянском пуццолановом портландцементе** | | | |
| 7 | 320 | 12 | 171 | 86 |
| 8 | 320 | 14 | 176 | 88 |
| 9 | 320 | 12 | 142 | 71 |
| 10 | 350 | 10 | 135 | 68 |
| 11 | 350 | 11 | 154 | 77 |
| 12 | 350 | 10 | 148 | 74 |
| Средн. | 335 | 11,5 | 154 | 77 |

Из приведенных в таблице 5 результатов видно, что удельный расход вяжущего на единицу прочности составляет в среднем 0,99 *кг* при применении сланцезольного портландцемента и 2,17 *кг* при применении брянского пуццоланового портландцемента.

Следовательно, по опытным данным, полученным на заводе на основе рядовой продукции, удельный расход сланцезольного портландцемента более чем в два раза (2,2 раза) ниже, чем при брянском пуццолановом портландцементе. При этом отмечено некоторое сокращение цикла пропаривания — до 10,8 часов против 11,5 часов у брянского пуццоланового портландцемента. Если учесть исключительный характер остывания изделий из смеси № 5 (табл. 4) и скорректировать продолжительность этого этапа сообразно режиму других смесей, то можно считать, что цикл пропаривания сокращается в среднем на 1,5 часа.

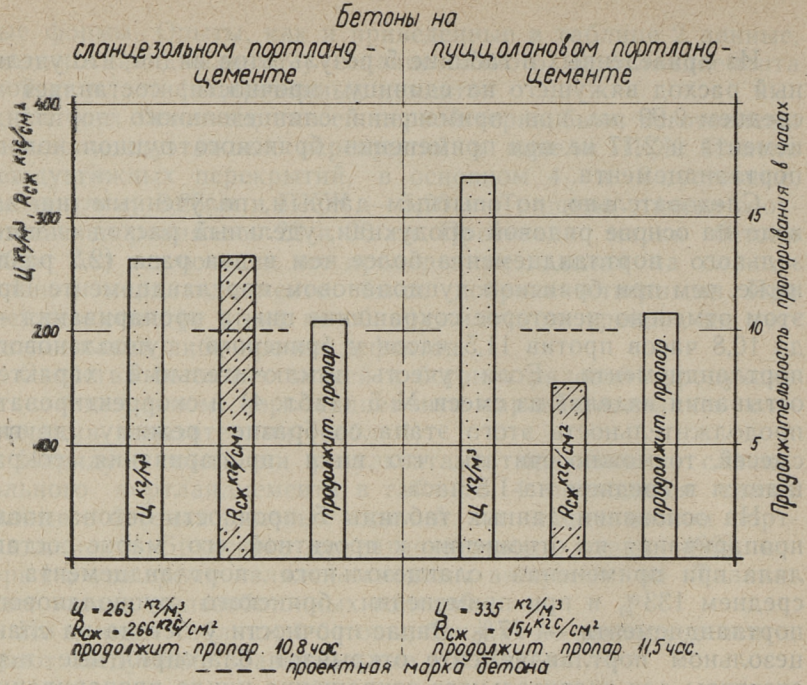
На основании данных таблицы 5 прочность бетона после пропаривания по отношению к проектной его марке составляла при применении сланцезольного портландцемента в среднем 133% и при применении брянского пуццоланового портландцемента — 77%. Запас прочности у бетона на сланцезольном портландцементе открывает благоприятные перспективы для значительного сокращения цикла пропаривания (ориентировочно еще на 3,5 часа при обеспечении 100%-ной марочной прочности бетона после пропаривания) и, тем самым, для увеличения объема выпускаемой продукции заводов бетонных изделий и снижения ее себестоимости.

В бетонных смесях второй серии, предназначенных для длительного исследования, расход сланцезольного портланд-

**Дозировка составов опытных смесей второй серии по весу:**

| №№ пп | Обозначение смеси | Сланцезольный портландцемент | Песок | Известняковый щебень |
|---|---|---|---|---|
| 1 | „225“ | $\frac{1}{225}$ | $\frac{3,36}{755}$ | $\frac{5,65}{1270}$ |
| 2 | „400“ и „400 А“ | $\frac{1}{400}$ | $\frac{1,43}{570}$ | $\frac{3,30}{1280}$ |
| 3 | „700“ | $\frac{1}{700}$ | $\frac{0,42}{290}$ | $\frac{1,86}{1300}$ |

Примечание: в числителе — относительное, в знаменателе — абсолютные (в *кг/м*$^3$) количества составляющего.



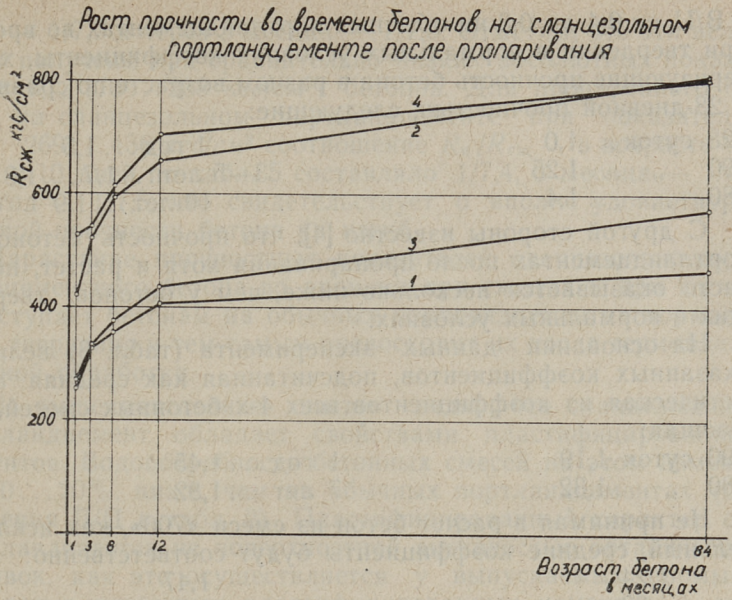

**Фиг. 1.** Сравнительная характеристика бетона на сланцезольном и пуццолановом портландцементах при проектной марке бетона «200»

цемента составлял 225, 400 и 700 *кг/м*$^3$, заполнители были те же что и в смесях первой серии.

Кроме бетонных смесей с обыкновенной рабочей консистенцией (осадка стандартного конуса 1...2 *см*) была изготовлена более подвижная бетонная смесь с осадкой конуса 7...8 *см* при расходе цемента 400 *кг/м*$^3$ (обозначение смеси «400 А»).

Одновременно с изделиями из опытных смесей изготовлялись кубики 15×15×15 *см* и, кроме того, балочки из смеси 400 А 15×15×120 *см*, которые уплотнялись на виброплощадке аналогично изделиям. Образцы твердели в пропарочных камерах совместно с изделиями из бетонной смеси такого же состава. После гидротермической обработки образцы хранились, начиная с возраста 10 дней, в сырых опилках при комнатной температуре.

В таблице 5 представлены средние показатели прочности бетона, приведенные к размеру образцов 20×20×20 *см*.




Фиг. 2. Рост прочности бетонов на сланцезольном портландцементе после пропаривания:

*1* — обозначение смеси «225», *2* — обозначение смеси «400», *3* — обозначение смеси «400 А», *4* — обозначение смеси «700»

Таблица 6

| №№ пп | Обозначение смеси | Осадка конуса, *см* | Предел прочности на сжатие, *кгс/см²* в возрасте | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | после проп. | 10 дней | 1 мес. | 3 мес. | 6 мес. | 1 года | 7 лет |
| 1 | 225 | 1,5...2 | 178 | 240 | 257 | 329 | 357 | 405 | 466 |
| 2 | 400 | 1...1,5 | 312 | 412 | 421 | 525 | 593 | 660 | 808 |
| 3 | 400 А | 7...8 | — | 269 | 273 | 330 | 378 | 436 | 573 |
| 4 | 700 | 0,5...1 | — | 515 | 526 | 543 | 615 | 704 | 805 |
| | | | предел прочности на изгиб, *кгс/см²* | | | | | | |
| 5 | 400 А | 7...8 | — | 36,5 | — | 47,5 | — | 57,8 | — |

Сравнительно резкое повышение прочности бетонов после пропаривания до возраста 10 суток обусловлено, по-видимому, хранением образцов в помещении заводской лаборатории при пониженной против стандарта влажности.

По литературным данным [3], обобщающим результаты многочисленных экспериментов о росте прочности бетонов

с В/Ц от 0,4 до 0,8 на обычных портландцементах во времени при твердении в нормальных условиях коэффициенты, характеризующие прочность бетона в разном возрасте по сравнению с 28-дневной прочностью, следующие:

| | |
|---|---|
| 28 суток ... 1,0 | 1 год ... 1,5 |
| 90 „ ... 1,25 | 3—5 лет ... 1,7 ... 1,8 |
| 180 „ ... 1,4 | 10 лет ... 1,9 |

С другой стороны известно [4], что прочность бетонов на портландцементах после пропаривания хотя и растет, но она часто оказывается несколько ниже, чем у бетонов, твердеющих в нормальных условиях.

На основании данных эксперимента (табл. 6) величина указанных коэффициентов, подсчитанная как средняя арифметическая из коэффициентов всех 4-х бетонных смесей, следующая:

| | |
|---|---|
| 90 суток 1,19 | 1 год ... 1,45 |
| 180 „ ... 1,32 | 7 лет ... 1,82 |

Не принимая в расчет бетон из смеси «700», как исключительный, средние коэффициенты будут соответственно:

| | |
|---|---|
| 1,24 | 1,47 |
| 1,39 | 1,94 |

Вычисленные коэффициенты свидетельствуют о том, что прочность бетонов на сланцезольном портландцементе после пропаривания растет с заметной интенсивностью.

Хотя прочность на сжатие бетона с исключительно высоким расходом цемента (700 *кг/м*$^3$) с возраста 1-го года до 7 лет значительно (примерно на 100 *кгс/см*$^2$) возросла, удовлетворяя при этом марку «800», все же она оказалась ниже, чем можно было ожидать. Внешний осмотр, проведенный после испытания кубиков, показал, что зерна крупного заполнителя были как бы прорезаны по плоскостям разрушения. Можно предположить, что полученная прочность бетона при данном крупном заполнителе является предельной. Подтверждением этого предположения может служить и бетон с отличительным знаком «400».

Среди прочностных показателей к основным показателям качества бетона относится его прочность при изгибе.

Как у всех хрупких материалов соотношение $R_и/R_{сж}$ бетона обратно пропорционально абсолютной величине его прочности на сжатие или, например, чем выше прочность на сжатие бетона, тем относительно ниже его прочность на изгиб. По данным В. Н. Сизова это соотношение у пропаренного портландцементного бетона непосредственно после пропаривания составляет 1/5,9, через 28 дней 1/7,8 и через 3 месяца — 1/9,2, а при твердении в нормальных условиях в возрасте 28

дней — 1/7,7 и через 3 месяца — 1/7,5. Отметим, что эти величины получены при сравнительно низких абсолютных показателях $R_{сж}$ (70...208 *кгс/см*$^2$) бетонов. Для пропаренного бетона на сланцезольном портландцементе при показателях $R_{сж}$ 269...436 *кгс/см*$^2$ соотношение $R_и/R_{сж}$ в возрасте бетона в 10 дней по табл. 5 составляло 1/7,4, 3 месяца — 1/6,7 и 1 год — 1/7,5, что свидетельствует о вполне удовлетворительной прочности бетона на изгиб.

Нарастание прочностных показателей сланцезольно-портландцементного бетона во времени при сжатии и при изгибе не уступает бетонам на обычных портландцементах нормального твердения и тем самым превосходит их после термовлажностной обработки.

Из вышеприведенных опытов видно, что сланцезольный портландцемент обладает свойствами пластифицированных цементов. Водопотребность бетонных смесей на этом цементе на 10...20%, ниже, чем на обычных портландцементах (см. значения В/Ц в табл. 2). Пластифицированный характер его обуславливается не поверхностной активностью органических добавок, как это осуществляется у выпускаемых промышленностью известных пластифицированных цементов, а специфическими свойствами неорганического вещества, т. е. мельчайшей фракции летучей золы сланца.

Пластифицированные путем введения органических веществ цементы не рекомендуются для бетонов, твердеющих при пропаривании, так как оно отрицательно сказывается на прочность бетонов. Применение же сланцезольного портландцемента в пропариваемых бетонах дает столь положительные результаты как непосредственно после тепловлажностной обработки, так и в части прироста их прочности при последующем хранении, что он может быть рекомендован для этой цели.

Каждый бетонный образец непосредственно до испытания на прочность подвергался визуальной проверке. Учитывая, что образцы в течение 7 лет хранились в лаборатории при стандартных условиях (относительная влажность среды не менее 90%), то у них мог развиваться только вид коррозии бетона, изученный В. М. Москвиным и Г. С. Рояком. Под микроскопом на поверхностях образцов ни в одном случае признаков коррозии, возникающих при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителей, обнаружено не было.

После испытания на прочность из внутренней части разрушенных образцов были взяты пробы, которые подвергались как рентгенографическому исследованию, так и определению количества несвязанного гипса.

Рентгенографические исследования бетонов всех серий (225, 400, 400 А, 700) не обнаружили продуктов щелочной коррозии, описываемых В. М. Москвиным и Г. С. Роляком и снятых на рентгенограммы [5]. Полученные результаты подтверждают, что при данном содержании щелочей в сланцезольном портландцементе и при применении названных заполнителей щелочной коррозии не наблюдается. Так как применяемый в республике для бетона щебень в основном изготовляется из одних и тех же пластов известняка, то, по-видимому, нет опасности в появлении коррозии бетона при действии щелочей цемента на крупный заполнитель.

Пробы бетонов, предназначенные для установления количества несвязанного гипса, испытывались по методу Гудович. Анализы проб свидетельствовали о том, что в бетоне не протекали такие процессы деструктирования, в результате которых в нем остается свободный гипс.

Как видно из вышеизложенных результатов, опыты с бетонами с расходом сланцезольного портландцемента от 225 до 700 *кг/м*$^3$ подтверждают вполне удовлетворительное их качество. В течение 7 лет прочностные показатели бетонов значительно повысились, у них не обнаружено деструктивных процессов, ухудшающих их свойства во времени. С другой стороны, полученные выше результаты позволяют дать прогноз о дальнейшем поведении бетонов на сланцезольном портландцементе, хотя окончательное решение вопроса будет вынесено на основе непосредственных натурных опытов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Х. Кикас, Р. Э. Отсман, А. А. Хайн. Авторское свидетельство № 178 721.

2. В. Х. Кикас, Р. Э. Отсман, А. А. Хайн. Улучшение свойств портландцемента на базе мельчайших фракций летучей золы сланца-кукерсита для получения быстротвердеющего и высокомарочного цемента. Таллин 1962 (рукопись, на эстонском языке).

3. С. А. Миронов, Л. А. Малинина. Ускорение твердения бетона. Стройиздат, 1964.

4. А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства). Москва 1966.

5. В. М. Москвин, Г. С. Рояк. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителя. Москва 1962.

*R. Otsman, V. Kikas*

## The Oil Shale Ash Portland Cement Concrete

Summary

The article deals with the results of the experiments concerning the alteration of physical-mechanical properties of concrete produced with the oil shale ash portland cement and hardened in the steam curing chamber. The physical-mechanical properties have been examined up to the age of 7 years. Much attention has been given to the characterization of the concrete mixes produced at the reinforced concrete details plant and of specimens and building details concreted from these mixes at the quantity of cement 225—700 kg.p.cu.m. The results of the experiments have been compared with the properties of other kinds of portland cement concrete produced at the same plant.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21 : 666.9.015.42.001.5

*Г. С. Рояк, В. Х. Кикас, К. А. Оясте, А. А. Хайн*

# О СТОЙКОСТИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА БАЗЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

За последние десятилетия во всем мире все больше внимания уделяется коррозии бетона, возникающей в результате взаимодействия содержащихся в цементе щелочей ($Na_2O$, $K_2O$) и реакционноспособного кремнезема ($SiO_2$) в заполнителях.

В процессе коррозии на поверхности реакционноспособного кремнезема образуются гидросиликаты щелочных металлов, которые при соприкосновении с водой увеличиваются в объеме и обусловливают расширение бетона, которое сопровождается значительным понижением прочности.

Первые сообщения о разрушении бетона в результате коррозии, вызываемой взаимодействием между щелочами цемента и заполнителем, появились в сороковых годах нашего столетия в США и принадлежат T. Stanton [1]. Большой вклад в разработку теории и сущности расширения внесли W. Hansen [2], D. McConnel, R. Mielenz, W. Holland, K. Greene [3], T. Powers и H. Steinour [4], и также Г. Рояк [5].

Случаи разрушения конструкций, обусловленного коррозией, вызываемой взаимодействием щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителей, позже отмечались также в Канаде и Эфиопии. В Европе сообщения об этом имеются в Дании и Голландии.

Исследование описанного вида коррозии за границей было вызвано расширявшимся применением клинкерных цементов. Поскольку в СССР большинство вырабатывавшихся цементов содержало 10...15% гидравлических добавок, нам не было причины бояться подобной опасности. В связи с повышением значения клинкерных цементов в Советском Союзе вопрос этот стали изучать В. Москвин и Г. Рояк. По их мнению случаи разрушения бетона в результате взаимодействия заполнителей со щелочами цемента вероятны и у нас.

Особое внимание на явление подобной коррозии следует обращать в случаях применения в бетонах цементов с повышенным содержанием щелочей и заполнителей, содержащих реакционноспособный кремнезем. Эта проблема актуальна и при использовании сланцезольного портландцемента, содержание щелочей в котором значительно выше, чем в портландцементе.

В настоящей статье приводятся результаты опытов, проведенных со сланцезольными портландцементами и некоторыми портландцементами в научно-исследовательской лаборатории строительных материалов Таллинского политехнического института.

## Методика испытаний

Для проведения испытаний были взяты клинкеры А и Б цементного завода «Пунане Кунда», химический и минералогический состав которых приведены в таблице 1. Содержание щелочей в клинкерах А и Б в пересчете на $Na_2O$, составляло 0,45 и 1,2%. Из клинкеров были изготовлены при добавке 5% гипса портландцементы и сланцезольные портландцементы с добавкой 15, 20, 25, 30 и 40% мельчайшей фракции летучей золы.* Содержание щелочей в летучей золе равнялось 3,5%.

Из исследуемых цементов были изготовлены образцы в соответствии со стандартом, действующим в США (ASTM C-227 52 T). Образцы изготовлялись размером 2,54×2,54×27,5 *см* при соотношении цемента к заполнителю в растворе: 1:2,25. Водоцементное соотношение выбиралось исходя из консистенции раствора и считалось нормальным при расплыве конуса на встряхивающем столике в пределах 120...130 *мм*. В качестве основного заполнителя при изготовлении растворов применялся стандартный вольский песок. В качестве заполнителя, содержащего реакционноспособный $SiO_2$, было взято стекло «пайрекс», с активностью 123 *мМ/л*. Стеклом «пайрекс» заменялось 10, 20 и 30% стандартного вольского песка. Стекло предварительно измельчалось и разделялось на фракции 5...2,5; 2,5...1,2; 1,2...0,6; 0,6...0,3; 0,3...0,15 *мм*. Указанные фракции брались в равных весовых количествах.

Для измерения линейного расширения в образцы заделывались медные упоры. Расстояние между упорами — 25,4 *см*.

После изготовления образцы хранились в течение 24 ча-

---

* В дальнейшем тексте мельчайшую фракцию летучей золы называют просто летучей золой.

Таблица 1

**Химический и минералогический состав клинкеров, в %**

| Компоненты | Клинкер | |
|---|---|---|
| | А | Б |
| Химический состав | | |
| $CaO$ | 61,97 | 62,18 |
| $SiO_2$ | 20,42 | 20,56 |
| $Al_2O_3$ | 4,99 | 5,43 |
| $Fe_2O_3$ | 4,25 | 4,08 |
| $MgO$ | 3 84 | 4,05 |
| $K_2O$ | 0,61 | 1,52 |
| $Na_2O$ | 0,05 | 0,20 |
| $SO_3$ | 0 51 | 0,88 |
| Минералогический состав | | |
| $C_3S$ | 55,8 | 53,5 |
| $C_2S$ | 15,6 | 17,3 |
| $C_3A$ | 6.0 | 7,5 |
| $C_4AF$ | 12,9 | 12,4 |
| $MgO$ | 3,8 | 4,0 |
| $CaSO_4$ | 0,9 | 1,5 |

сов при +20°С в насыщенной влагой среде. После этого образцы освобождались из форм, измерялась с точностью до ±0,001 *мм* их длина и помещались в вертикальное положение в специальные контейнеры с двойным дном. Торцевой поверхностью образцы упирались в перфорированное верхнее дно, под которое заливалась вода. Контейнеры закрывались крышкой, снабженной гидравлическим затвором.

Из описанных выше вяжущих и заполнителей было приготовлено 48 растворов различного состава, и из каждого раствора семь образцов. Четыре образца подвергались твердению при температуре +20°С, три при +38°С. Регулирование температуры осуществлялось при помощи терморегулятора с точностью ±0,5°С.

С целью обнаружения в образцах трещин, а также наблюдения за процессом твердения, одновременно с линейным удлинением определялся динамический модуль упругости при изгибе. Для измерения модуля упругости применялся прибор типа ИЧМК. Параллельно с этим, принимая за основу линейное удлинение и уменьшение значений динамического модуля упругости образцов, проверялось появление трещин и их дальнейшее развитие при помощи бинокулярного микроскопа.

## Описание процессов расширения

При замене части стандартного вольского песка в количестве 10...30% стеклом «пайрекс», линейное расширение образцов значительно возрастало. При этом обнаружено, что процессы расширения в возрасте двух с половиной лет начинали затухать. Так в течение последующих полутора лет удлинение образцов было незначительным и равнялось при температуре твердения +20°С 0,012...0,260%, а при 38°С лишь 0...0,020%. Расширение образцов, изготовленных на базе различных вяжущих и заполнителей, в основном завершилось уже в возрасте двух лет и осталось в пределах 0,088...1,056%. При дальнейшем хранении образцов соотношения между показателями их расширения оставались неизмененными, несмотря на то, что в отдельных случаях удлинение в течение следующих двух лет могло достигать еще 0,004...0,414%. При этом удлинение при +38°С остается значительно меньшим. Это связано с тем, что период интенсивного расширения при более высокой температуре приходится на более ранний возраст растворов.

Результаты измерений показали, что линейное расширение образцов, твердевших при +20°С, увеличивалось с повышением содержания в заполнителе реакционноспособного кремнезема (таблица 2). При этом наибольшее расширение наблюдалось при портландцементе с высоким содержанием щелочей (клинкер Б). У образцов, изготовленных на сланцезольном портландцементе, наибольшее расширение наблюдалось при содержании в нем 15% летучей золы. С увеличением в вяжущих количества летучей золы и тем самым щелочей существенно уменьшался прирост расширения, вызванного повышением содержания реакционноспособного кремнезема в заполнителе, и становился, в особенности при высокой концентрации щелочей в вяжущих, т. е. при добавке 40% летучей золы, ничтожно малым (в возрасте четырех лет составлял только 0,004...0,044%). При температуре +38°С наибольшее расширение имело также место при портландцементе с высоким содержанием щелочей и сланцезольных портландцементах с 15% содержанием летучей золы (таблица 3). Прирост линейного расширения, обусловленый повышением содержания реакционноспособного кремнезема, уменьшался также с увеличением в сланцезольном портландцементе количества летучей золы.

Расширение образцов, изготовленных на базе портландцемента с низким содержанем щелочей (клинкера А) и заполнителя, содержащего стекло «пайрекс», было в возрасте

**Линейное расширение образцов, в % при температуре твердения +20°С**

| Состав вяжущего, в % | | | Содержание $R_2O$ в вяжущем, в % | Возраст образцов. Весовая часть стандартного вольского песка, замененная стеклом «пайрекс», в % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 год | | | | 4 года | | | |
| клинкер | мельчайшая фракция летучей золы | гипс | | — | 10 | 20 | 30 | — | 10 | 20 | 30 |
| 95 | | 5 | А-0,43 | 0,028 | 0,092 | 0,144 | 0,156 | 0,076 | 0,244 | | 0,404 |
| 85 | 15 | | 0,91 | 0,032 | 0,076 | 0,212 | 0,244 | 0,060 | 0,208 | 0,360 | 0,400 |
| 80 | 20 | | 1,06 | 0,036 | 0,068 | 0,156 | 0,204 | 0,064 | 0,128 | 0,284 | 0,296 |
| 75 | 25 | | 1,21 | 0,040 | 0,076 | 0,140 | 0,172 | 0,068 | 0,148 | 0,264 | 0,224 |
| 70 | 30 | | 1,36 | 0,056 | 0,092 | 0,136 | 0,164 | 0,084 | 0,148 | 0,220 | 0,220 |
| 60 | 40 | | 1,67 | 0,072 | 0,120 | 0,116 | 0,148 | 0,104 | 0,156 | 0,160 | 0,196 |
| 95 | | 5 | Б-1,14 | 0,056 | 0,280 | 0,384 | 0,512 | 0,084 | 0,900 | 0,896 | 1,096 |
| 85 | 15 | | 1,54 | 0,040 | 0,144 | 0,268 | 0,372 | 0,056 | 0,320 | 0,400 | 0,528 |
| 80 | 20 | | 1,66 | 0,048 | 0,136 | 0,236 | 0,272 | 0,072 | 0,260 | 0,364 | 0,396 |
| 75 | 25 | | 1,78 | 0,060 | 0,124 | 0,192 | 0,244 | 0,084 | 0,200 | 0,288 | 0,356 |
| 70 | 30 | | 1,89 | 0,080 | 0,120 | 0,204 | 0,204 | 0,104 | 0,200 | 0,288 | 0,284 |
| 60 | 40 | | 2,12 | 0,104 | 0,120 | 0,168 | 0,160 | 0,140 | 0,184 | 0,228 | 0,224 |

Таблица 3

**Линейное расширение образцов, в % при температуре твердения +38°С**

| Состав вяжущего, в % | | | Содержание $R_2O$ в вяжущем, в % | Возраст образцов. Весовая часть стандартного вольского песка, замененная стеклом «пайрекс», в % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 год | | | | 4 года | | | |
| клинкер | мельчайшая фракция летучей золы | гипс | | — | 10 | 20 | 30 | — | 10 | 20 | 30 |
| 95 | | 5 | А-0,43 | 0,060 | 0,172 | | 0,124 | 0,076 | 0,256 | | 0,144 |
| 85 | 15 | | 0.91 | 0,060 | 0,304 | 0,208 | 0,148 | 0,072 | 0,340 | 0,224 | 0,156 |
| 80 | 20 | | 1,06 | 0,040 | 0,104 | 0,148 | 0,132 | 0,056 | 0,124 | 0,160 | 0,152 |
| 75 | 25 | | 1,21 | 0,048 | 0,084 | 0,116 | 0,096 | 0,056 | 0,112 | 0 136 | 0,124 |
| 70 | 30 | | 1,36 | 0,060 | 0,088 | 0,116 | 0,104 | 0,076 | 0,104 | 0,128 | 0,120 |
| 60 | 40 | | 1,67 | 0,096 | 0,132 | 0,116 | 0,140 | 0,124 | 0,164 | 0,128 | 0,164 |
| 95 | | 5 | Б-1,14 | 0,068 | 0,924 | 0,908 | 0,556 | 0 092 | 1.068 | 0,944 | 0,564 |
| 85 | 15 | | 1,54 | 0,052 | 0,344 | 0,328 | 0,300 | 0,080 | 0,368 | 0,364 | 0,316 |
| 80 | 20 | | 1,66 | 0,056 | 0,300 | 0,264 | 0,264 | 0,088 | 0,332 | 0,288 | 0,276 |
| 75 | 25 | | 1,78 | 0,072 | 0 200 | 0,264 | 0,228 | 0,088 | 0 232 | 0,280 | 0,244 |
| 70 | 30 | | 1,89 | 0,080 | 0 200 | 0,284 | 0,228 | 0,088 | 0,244 | 0,316 | 0 244 |
| 60 | 40 | | 2,12 | 0,112 | 0,168 | 0,196 | 0,180 | 0,148 | 0,224 | 0,228 | 0,208 |

четырех лет приблизительно таким же, как и при сланцезольном портландцементе с 15% содержанием летучей золы в том же возрасте. Расширение же образцов, изготовленных из портландцемента с высоким содержанием щелочей, уже в возрасте двух месяцев превышало расширение большинства образцов, а в возрасте четырех лет — расширение всех образцов, изготовленных на базе сланцезольных портландцементов.

Как упоминалось выше, максимальное расширение при увеличении содержания в заполнителе реакционноспособного кремнезема наблюдалось при сланцезольных портландцементах с меньшим содержанием летучей золы. При увеличении содержания летучей золы в составе сланцезольного портландцемента расширение образцов существенно уменьшалось.

Результаты аналогичного сравнения образцов, изготовленных из портландцементов и сланцезольных портландцементов, приведены в таблице 4.

Исходя из приведенных данных следует, что первостепенным фактором при расширении сланцезольно-портландцементных растворов на заполнителях с высоким содержанием реакционноспособного кремнезема является не общее содержание в вяжущем щелочей, а количество добавки летучей золы. При равных содержаниях щелочей расширение тем меньше, чем больше летучей золы в составе сланцезольного портландцемента.

Как известно, уменьшению интенсивности процессов расширения, проходящих в результате взаимодействия между щелочами вяжущего и реакционноспособным кремнеземом заполнителя, способствуют активные минеральные добавки (трепел и др.), которые фактически являются породами, содержащими реакционноспособный кремнезем типа опала. Их использование базируется на предположении, что гидраты щелочных металлов, образующиеся при гидратации цемента, распределяются на большое количество реакционноспособного кремнезема и опасных продуктов реакции, способных при соприкосновении с водой увеличиваться в объеме и обуславливать высокое давление, не образуется. Так как применяемый в виде добавки трепел часто мельче цемента, то реакции, основанные на взаимодействии щелочных гидратов и реакционноспособного кремнезема трепела, протекают гораздо быстрее. Таким образом, уменьшение расширения сводится к увеличению активной поверхности реакционноспособного кремнезема. Результаты исследования, проведенного с реакционноспособными заполнителями, показывают, что добавка трепела в цементах с высоким содержанием щелочей должна

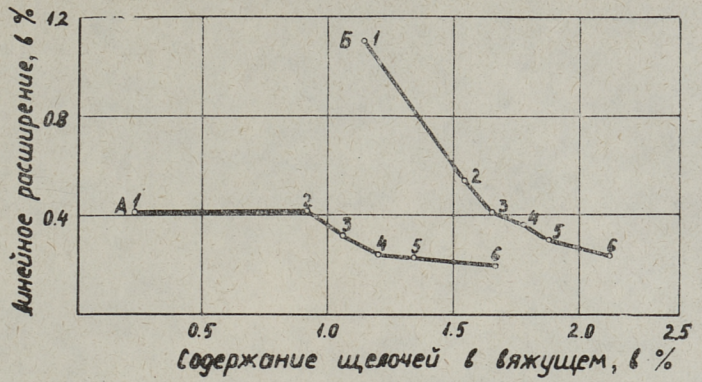
быть сравнительно большой (обычно >15%). Но относительно низкая прочность образцов в ранние сроки их твердения существенно ограничивает применение активных минеральных добавок.

Таблица 4

**Сравнение расширения портландцементов и сланцезольных портландцементов, изготовленных из клинкеров с низким и высоким содержанием щелочей**

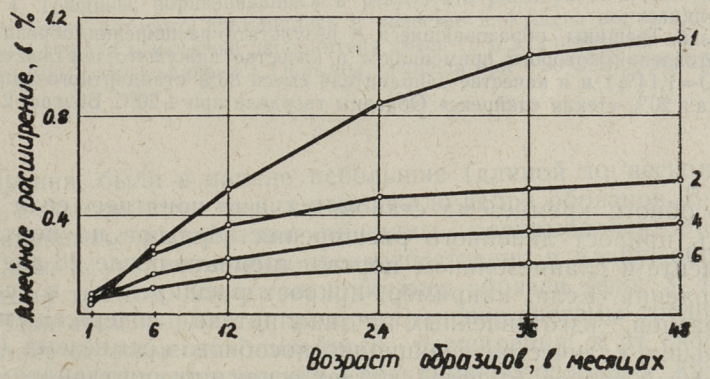
| Состав вяжущего, в % | | | Содержание $R_2O$ в вяжущем, в % | Весовая часть стандартного вольского песка, замененная стеклом «пайрекс», в % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 10 | 20 | 30 |
| клинкер | мельчайшая фракция летучей золы | гипс | | Уменьшение линейного расширения образцов, изготовленных из сланцезольного портландцемента по сравнению с портландцементом | | |
| | | | А | | | |
| 95 | | 5 | 0,43 | 1,0 | | 1,0 |
| 85 | 15 | | 0,91 | 0,85 | | 0,99 |
| 75 | 25 | | 1,21 | 0,61 | | 0,56 |
| 60 | 40 | | 1,67 | 0,64 | | 0,49 |
| | | | Б | | | |
| 95 | | 5 | 1,14 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 85 | 15 | | 1,54 | 0,36 | 0,45 | 0,48 |
| 75 | 25 | | 1,78 | 0,22 | 0,32 | 0,32 |
| 60 | 40 | | 2,12 | 0,20 | 0,25 | 0,20 |

В сланцезольных портландцементах роль активных минеральных добавок выполняют содержащийся в летучей золе в количестве до 20% мелкозернистый кварц (0,005...0,02 *мм*) и содержащаяся в количестве ~30% кислая стекловидная фаза. Добавка большого количества летучей золы особенно важна в случае, когда концентрации $R_2O$ в клинкерах сравнительно высокие, поскольку задачи образования неопасных продуктов реакций, а тем самым задачи уменьшения давления и расширения выполняют теперь в основном содержащиеся в летучей золе активные минеральные добавки. При особо высоком содержании в заполнителе реакционноспособного кремнезема его активная поверхность достаточно высокая, поэтому роль летучей золы несколько уменьшается. В связи с этим понятно, что при использовании вяжущих с одинаковым содержанием щелочей лучшие результаты достигаются в




Фиг. 1. Зависимость расширения образцов от содержания в вяжущем щелочей и летучей золы:

*А* — вяжущие, изготовленные из клинкера с малым, *Б* — с высоким содержанием щелочей. *1* — портландцемент; *2, 3, 4, 5* и *6* — сланцезольные портландцементы с содержанием летучей золы в количестве 15, 20, 25, 30 и 40%. Заполнитель: 70% стандартного вольского песка и 30% стекла «пайрекс». Образцы твердели при +20°С. Возраст 4 года

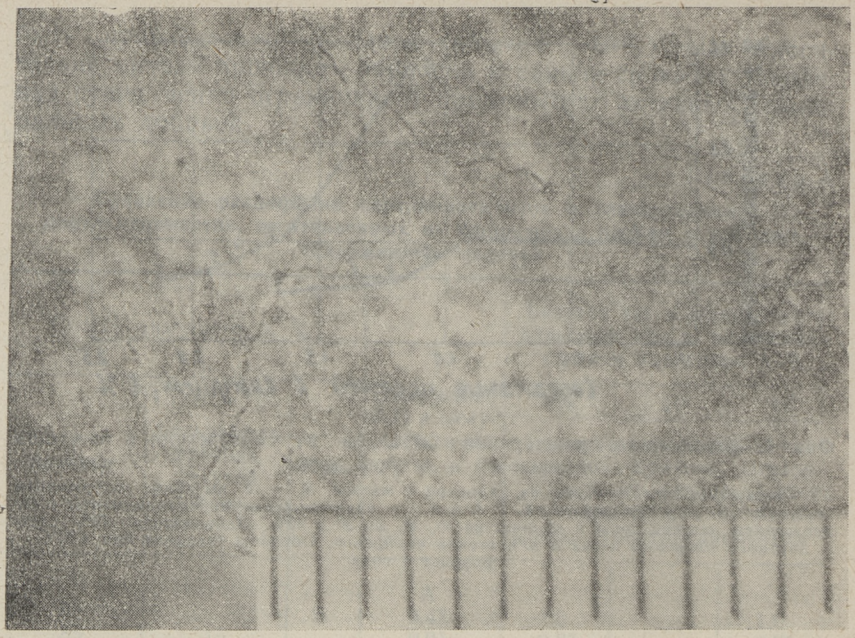



Фиг. 2. Линейное расширение образцов, изготовленных из вяжущих на базе клинкера с высоким содержанием щелочей:

*1* — портландцемент; *2, 4* и *6* — сланцезольные портландцементы с содержанием летучей золы в количестве 15, 25 и 40%. Заполнитель: 70% стандартного вольского песка и 30% стекла «пайрекс»

случае сланцезольного портландцемента с более высоким содержанием летучей золы (фиг. 1).

Преимущества сланцезольных портландцементов при применении заполнителей с высоким содержанием реакционно-

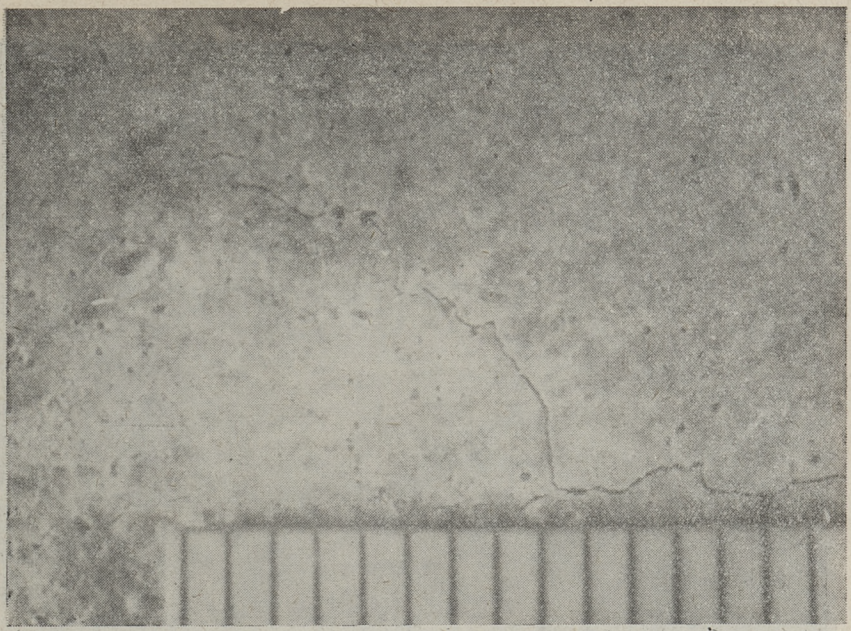


Фиг. 3. Трещины, образовавшиеся в результате расширения образца, при изготовлении которого применялись в качестве вяжущего портландцемент ($K_2O=1{,}14\%$) и в качестве заполнителя смесь 80% стандартного вольского песка и 20% стекла «пайрекс». Образцы твердели при +20°С. Возраст 2,5 года

способного кремнезема становятся еще понятнее, если сравнить прирост линейного расширения образцов на портландцементе и сланцезольном портландцементе после 28-дневного твердения. Если, например, прирост расширения в случае образцов, изготовленных на заполнителе, содержащем небольшие количества реакционноспособного кремнезема (стандартный вольский песок), остается как при портландцементе, так и сланцезольном портландцементе в общих чертах одинаковым, то с возрастанием в заполнителе содержания реакционноспособного кремнезема прирост расширения у сланцезольного портландцемента уменьшается, и тем больше, чем выше содержание летучей золы в вяжущем.

Линейное расширение образцов, твердевших при температуре +20°С в течение четырех лет, в части важнейших вяжущих приведено на фигуре 2.

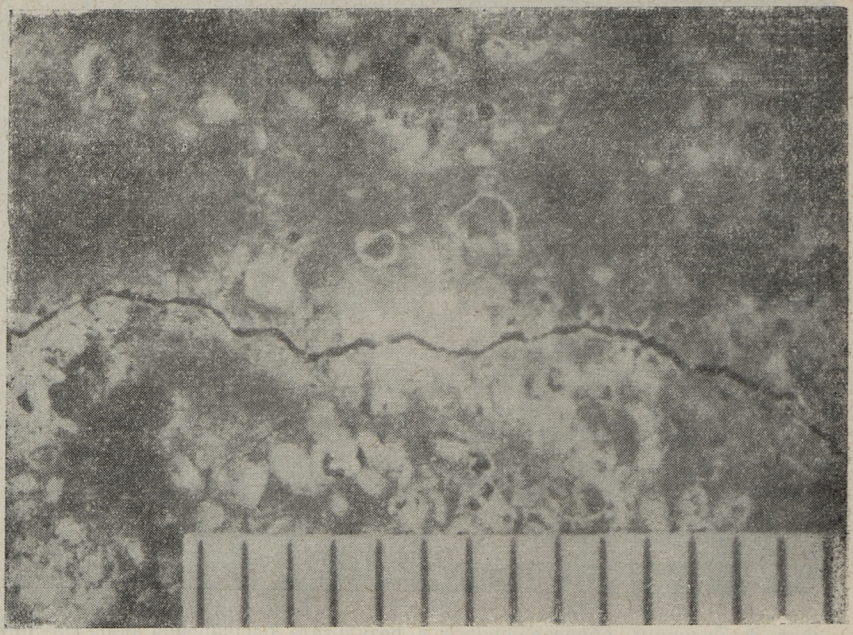
При обследовании образцов под микроскопом выяснилось, что трещины, образовавшиеся в результате чрезмерного ра-



Фиг. 4. Трещины, образовавшиеся в результате расширения образца, при изготовлении которого применялись в качестве вяжущего портландцемент ($R_2O=1{,}14\%$) и в качестве заполнителя смесь 70% стандартного вольского песка и 30% стекла «пайрекс». Образцы твердели при +20°С. Возраст 2,5 года

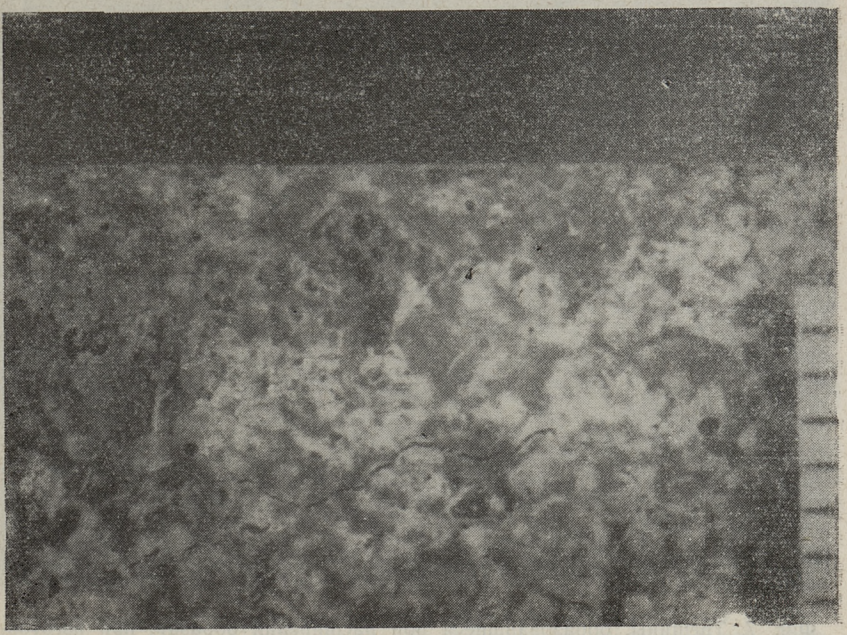
сширения, были в начале небольшие (длиной до нескольких *мм*) и большинство из них пересекало ребра образцов. В ходе дальнейшего расширения трещины раскрывались, разветвлялись и увеличивались преимущественно в длину, образуя систему трещин, охватывающую весь образец (фиг. 3, 4, 5 и 6). При этом форма и распространение системы трещин не зависят от значения линейного расширения, а от скорости расширения, распределения реакционноспособного кремнезема, содержания в вяжущем летучей золы и т. д. Несмотря на то, что на фигурах 3 и 5 в системе трещин не отмечается существенных различий, расширение в первом случае было в три с лишним раза большим (соответственно 0,844% и 0,256%). Линейное расширение образцов, изображенных на фигурах 4 и 7, различалось всего в два раза (0,972% и 0,492%), тогда как в системе трещин этих образцов сходства было мало.

Исходя при характеристике трещин из состава вяжущих,



Фиг. 5. Трещины, образовавшиеся в результате расширения образца, при изготовлении которого применялись в качестве вяжущего портландцемент ($R_2O=0{,}43\%$) и в качестве заполнителя смесь 90% стандартного вольского песка и 10% стекла «пайрекс». Образцы твердели при +38°С. Возраст 2,5 года

выяснилось, что в худшем положении были образцы, изготовленные из портландцемента. Трещины отсутствовали только на образцах, изготовленных на стандартном вольском песке, но при замене же его в количестве 10...30% стеклом «пайрекс» трещины появлялись в виде хорошо развившейся сети на всех образцах (фиг. 3, 4 и 5). Картина существенно менялась в случае растворов, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента. При замене стандартного вольского песка в количестве 10...30% стеклом «пайрекс» небольшие неразветвленные трещины наблюдались только на образцах, при изготовлении которых применялись сланцезольные портландцементы, полученные на базе клинкера с низким содержанием щелочей с $\leqslant 20\%$ добавкой летучей золы, и на клинкере с высоким содержанием щелочей с $\leqslant 30\%$ добавкой летучей золы (фиг. 7 и 8). Таким образом, при применении сланцезольных портландцементов, изготовленных из клинкера с низким содержанием щелочей, трещины на образцах



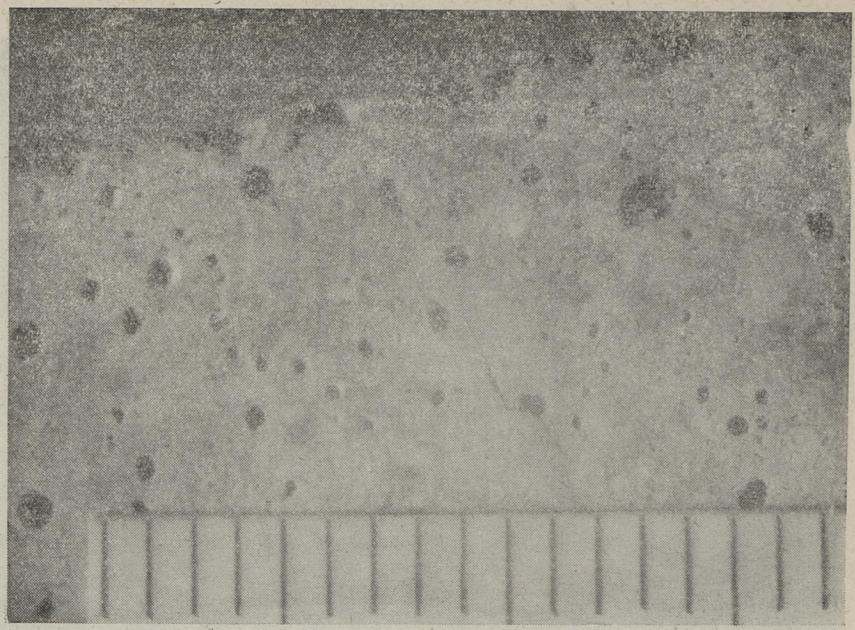
Фиг. 6. Трещины, образовавшиеся при расширении образца, при изготовлении которого применялись в качестве вяжущего портландцемент ($R_2O$=0,43%) и в качестве заполнителя смесь 70% стандартного вольского песка и 30% стекла «пайрекс». Образцы твердели при +20°С. Возраст 2,5 года

четырехлетнего возраста отсутствовали уже при добавлении ⩾20% летучей золы, а при клинкере с высоким содержанием щелочей — при добавлении ⩾30% летучей золы (таблицы 1 и 2).

## Выводы

Проведенные исследования показали, что сланцезольные портландцементы, изготовленные на базе клинкера с высоким содержанием щелочей, обладают по сравнению с полученными на базе такого же клинкера портландцементами существенными преимуществами.

1. При использовании для получения растворов сланцезольных портландцементов, изготовленных из клинкера с высоким содержанием щелочей и заполнителей с высоким со-

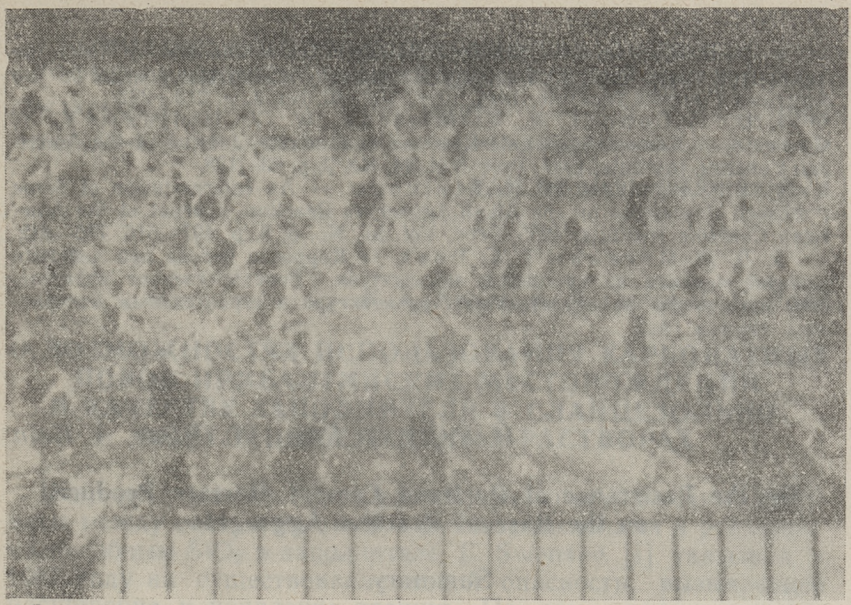


Фиг. 7. Трещины, образовавшиеся при расширении образца, при изготовлении которого применялись в качестве вяжущего сланцезольный портландцемент (85% клинкера Б и 15% летучей золы, $R_2O=1{,}54\%$) и в качестве заполнителя смесь 70% стандартного вольского песка и 30% стекла «пайрекс». Образцы твердели при +20°С. Возраст 2,5 года

держанием реакционноспособного кремнезема, расширение растворов при их продолжительном твердении всегда меньше по сравнению с растворами на портландцементе, и тем значительнее, чем больше содержится во вяжущем летучей золы.

2. В случае заполнителей с высоким содержанием реакционноспособного кремнезема, использование в растворах портландцементов, содержание щелочей в которых превышает 0,4%, из-за чрезмерного расширения невозможно. Наоборот, сланцезольные портландцементы, в которых содержится $\geqslant 30\%$ летучей золы, уменьшают и стабилизируют процессы расширения и укрепляют бетоны в отношении появления трещин настолько, что деформаций, приводящих к разрушению, не наблюдается.

3. Первостепенным фактором, определяющим расширение растворов на сланцезольном портландцементе при использовании заполнителей с высоким содержанием реакционноспособного кремнезема, является не общее содержание щелочей



Фиг. 8. Трещины, образовавшиеся при расширении образца, при изготовлении которого применялись в качестве вяжущего сланцезольный портландцемент (85% клинкера Б и 15% летучей золы, $R_2O=1{,}54\%$) и в качестве заполнителя смесь 80% стандартного вольского песка и 20% стекла «пайрекс». Образцы твердели при +20°С. Возраст 2,5 года

во вяжущем, а количество добавки летучей золы. При равных содержаниях щелочей расширение тем меньше, чем больше летучей золы в составе сланцезольного портландцемента.

4. Активные минеральные добавки (трепел и др.) уменьшают интенсивность процессов расширения, проходящих в результате взаимодействия между щелочами вяжущего и реакционноспособным кремнеземом заполнителя.

5. В сланцезольных портландцементах роль активных минеральных добавок выполняют содержащийся в летучей золе в количестве до 20% мелкозернистый кварц и содержащаяся в количестве ~30% кислая стекловидная фаза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. E. Stanton. — Influence on Cement and Aggregate on Concrete E..pansion. Engineering News-Record, 1940, Vol. 124, p. 171—173. Expansion of Concrete Throught Reaction Between Cement and Aggregate. Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 1940, Vol. 66, p. 1781—1811.

2. W. C. Hansen. — Studies Relating to the Mechanism by Which the Agkali-Aggregate Reaction Produces Expansion in Concrete. Journal of the American Concrete Institute, 1944, Proc. Vol. 40, No. 3, p. 213—227.
3. D. McConnel, R. C. Mielenz, W. Y. Holland, K. T. Greene. — Cement-Aggregate Reaction in Concrete. Journal of the American Concrete Institute, 1947, Proc. Vol. 44, No. 2, p. 93—128.
4. T. C. Powers, H. H. Steinour. — An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction. Journal of the American Concrete Institute, 1955, Proc. Vol. 51, No. 6, 8, p. 497—516, 785—812.
5. В. М. Москвин, Г. С. Рояк. — Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителя. Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам. Москва 1962.

*H. Rojak, V. Kikas, K. Ojaste, A. Hain*

## On the Resistance of Portland Cement Mortars Produced on the Base of Reactive Aggregate

Summary

The alkalis content of oil shale ash portland cement being somewhat higher than that of Portland cement the need to study them in mortars with reactive aggregates arose. The experiments on mortars with pyrex glass as an aggregate have shown that oil shale ash Portland cements containing ⩾30 per cent of fly ash expand relatively little and deformations causing cracking do not occur. It is due to the fact that in the case of oil shale ash Portland cements the task of active mineral addition is fulfilled by the 20 per cent microcrystalline quartz (0.005—0.02 mm) and acid glassy particles.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21 : 666.9.015.42.001.5

*В. Х. Кикас, К. А. Оясте, Г. С. Рояк*

# О ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПРИБАЛТИЙСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ЗАПОЛНИТЕЛЯ В СЛАНЦЕЗОЛЬНО-ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

Наряду с опасностью коррозии, вызываемой взаимодействием между содержащимися в цементе щелочами и реакционноспособным $SiO_2$ в заполнителе, E. Swenson [1] указывал в 1957 году на существование новой опасности, вызывающей расширение и появление трещин. По его мнению имеется здесь дело с совершенно новым явлением, сущность и причины которого не могут быть точно определены при помощи стандартных методов испытаний.

Исследуя проблему, выдвинутую E. Swenson, отмечает D. Hadley [2], что аргиллитовые доломитовые известняки обуславливают, реагируя со щелочными гидратами, расширение бетона и появление в нем трещин. Это явление основывается на следующей реакции:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2ROH \longrightarrow R_2CO_3 + Mg(OH)_2 + CaCO_3,$$ где R обозначает K, Na или Li.

Щелочные карбонаты ($R_2CO_3$), образовавшиеся в этом, т. н. процессе дедоломитизации, вступают во взаимодействие с $Ca(OH)_2$, в результате чего щелочи освобождаются и могут вновь реагировать с доломитом. По мнению D. Hadley наиболее благоприятные условия для процесса дедоломитизации создаются тогда, когда соотношение между кальцитом и доломитом равно единице и кристаллы доломита располагаются в глинистой микрокристаллической основной массе кальцита.

Несмотря на то, что сущность процесса коррозии, открытого E. Swenson, еще не изучена во всех подробностях, ясно все же, что в отношении дедоломитизации могут оказаться опасными содержащие глину доломитовые известняки.

Исходя из этого, особый интерес представляет испытание сланцезольных портландцементов в растворах с доломитовым

известняком средней части ласнамяэского горизонта (Эстонская ССР, месторождение в окрестностях города Таллина), мергелистым доломитом плявиньской, саласпилсской и даугавской свиты (Латвийская ССР, Плявиньское месторождение) и доломитом стипинайского слоя (Литовская ССР, Петрошунаское месторождение).

Содержание в указанных породах реакционноспособного $SiO_2$, определенное химическим методом, относительно невелико и находится в пределах 1...5 *мМ/л*. B. Chaiken и W. Halstead [3] пришли на основе многочисленных опытов к выводу, что из-за мешающего влияния доломита, магнезита и др. минералов содержание в карбонатных породах реакционноспособного $SiO_2$ получается при химическом методе значительно ниже. Следовательно, несмотря на результаты анализа, проверка карбонатных пород с точки зрения щелочной коррозии при помощи испытаний на расширение необходима. По указанной причине в программу исследований пришлось включить проверку известняка верхней части ласнамяэского горизонта, содержание реакционноспособного $SiO_2$, в котором равно 7...12 *мМ/л*.

Проведение испытаний известняка ласнамяэского горизонта оправдано также содержанием статьи A. Buck и W. Dolch [4], в которой указывается, на основании исследований бетонных буровых кернов, на химическое взаимодействие между цементом и известняковым заполнителем. Вначале это связывалось с содержащимися в вяжущем щелочами. Однако несколько позже E. Spohn и W. Lieber [5] показали, что в реакциях с карбонатными заполнителями, не содержащими доломита, щелочи цемента не участвуют. По мнению авторов реакция проходит между $CaCO_3$ и $C_3A$ (или $C_4AF$), в результате чего образуется $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 1OH_2O$.

## Методика испытаний и материалы

Для испытаний были выбраны клинкеры I, II и III из продукции цементного завода «Пунане Кунда», химический и минералогический состав которых приведен в таблице 1. Содержание щелочей в клинкерах I, II и III в пересчете на $Na_2O$ равнялось соответственно 0,35; 0,64 и 1,41%. Из упомянутых клинкеров были изготовлены обыкновенные портландцементы, портландцементы с активными минеральными добавками (8 или 15% трепела) и сланцезольные портландцементы с добавкой 10, 15, 20, 25, 30 и 40% мельчайшей фракции летучей золы. Содержание щелочей в летучей золе равнялось 3,78%.

Известняком, доломитовым известняком, мергелистым до-

Таблица 1

**Химический и минералогический состав клинкеров**

| Компоненты | Клинкер | | |
|---|---|---|---|
| | I | II | III |
| А. Химический состав | | | |
| $SiO_2$ | 20,40 | 20,50 | 20,17 |
| $Al_2O_3$ | 5,41 | 5,25 | 5,08 |
| $Fe_2O_3$ | 4,20 | 4,12 | 3,62 |
| CaO | 64,33 | 65,19 | 63,61 |
| MgO | 3,85 | 4,01 | 3,50 |
| $K_2O$ | 0,33 | 0,74 | 1,79 |
| $Na_2O$ | 0,14 | 0,15 | 0,23 |
| $SO_3$ | 0,19 | 0,28 | 1,69 |
| Нерастворимый остаток | 0,44 | 0,23 | 0,25 |
| Потери при прокаливании | 0,19 | 0,20 | 0,21 |
| Б. Минералогический состав | | | |
| $C_3S$ | 64,0 | 66,7 | 59,8 |
| $C_2S$ | 9,3 | 7,8 | 12,0 |
| $C_3A$ | 7,2 | 6,9 | 7,3 |
| $C_4AF$ | 12,8 | 12,5 | 11,0 |
| $CaSO_4$ | 0,3 | 0,5 | 2,9 |
| MgO | 3,8 | 4,0 | 3,5 |

ломитом и доломитом заменялось 50, 75 и 100% инертного заполнителя (стандартный вольский песок). Выбранные заполнители предварительно измельчались и разделялись на фракции 5 . . . 2,5; 2,5 . . . 1,2; 1,2 . . . 0,6; 0,6 . . . 0,3; 0,3 . . . 0,15 *мм*, которые брались в равных весовых количествах.

Из исследуемых цементов и заполнителей были изготовлены образцы с размерами 2,54×2,54×27,5 *см*. Соотношение между вяжущим и заполнителем в растворе было взято равным 1:2. Водоцементное соотношение выбиралось исходя из консистенции смеси и считалось нормальным, если расплыв конуса на вибростоле оставался в пределах 120 . . . 130 *мм*.

На базе каждого раствора было изготовлено 4 образца. Два образца подвергались твердению при 20°С, два же при 38°С в специальных контейнерах в среде 100% относительной влажности.

Для выяснения влияния на процессы коррозии гидротермической обработки образцы, приготовленные из некоторых более важных вяжущих и заполнителей (известняк, доломит) пропаривали в условиях атмосферного давления и 90°С при

режиме 2+6+15 часов. Окончательное твердение образцов осуществлялось также в закрытых контейнерах при 20°С в среде 100% относительной влажности. Для пропаривания было изготовлено три образца.

Минералогический состав пород, использованных в качестве заполнителя, определялся кристаллооптическими и рентгенометрическими методами.

Микроструктура известняка ласнамяэского горизонта мало изменяется. Основная масса известняка относительно плотна и мелкозерниста и состоит из $<0{,}01$ *мм*, в основном же из $<0{,}005$ *мм* кристаллов кальцита. В довольно большом объеме наблюдается перекристаллизация основной массы в крупные кристаллы кальцита размером от 0,02 до 0,6 *мм*.

Микроструктура основной массы доломитового известняка существенно не отличается от описанной в случае известняка. Более широко происходила здесь только перекристаллизация основной массы, в результате чего часто образуется равномерная мозаичная структура с размерами кристаллов от 0,05 до 0,6 *мм*, в большей же части в пределах от 0,1 до 0,3 *мм*. В породе слегка преобладает доломит.

При исследовании мергелистого доломита выяснилось, что мы имеем дело с доломитной породой, обладающей хорошей мозаичной структурой. В зависимости от слоев размеры кристаллов доломита находятся в пределах или 0,2 . . . 0,06 или 0,06 . . . 0,02 *мм*. В последнем случае в породе больше терригенного материала.

Доломит обладает также хорошей мозаичной структурой, размеры кристаллов в которой остаются обычно в пределах 0,04 . . . 0,2 *мм*. Только местами мозаичная структура изменяется и становится несколько неясной, размеры кристаллов доломита уменьшаются, оставаясь в пределах 0,02 . . . 0,1 *мм*.

Терригенная часть указанных пород имеет относительно близкий минералогический состав. В ее более крупных фракциях содержится кварц, калиевые полевые шпаты (ортоклаз, микроклин), кислые плагиоклазы (альбит, олигоклаз) и слюды (биотит, мусковит, серицит). Среди полевых шпатов преобладают ортоклаз и близкие к альбиту изоморфные смеси, среди же слюд — мусковит. Более мелкие фракции представлены различными глинистыми минералами. Среди последних преобладает группа гидрослюд в виде различных разновидностей на разных ступенях развития (гидрослюды близкие к слюдам и каолинитам, иллит). Не исключена возможность, что в некоторых количествах содержится даже каолинит.

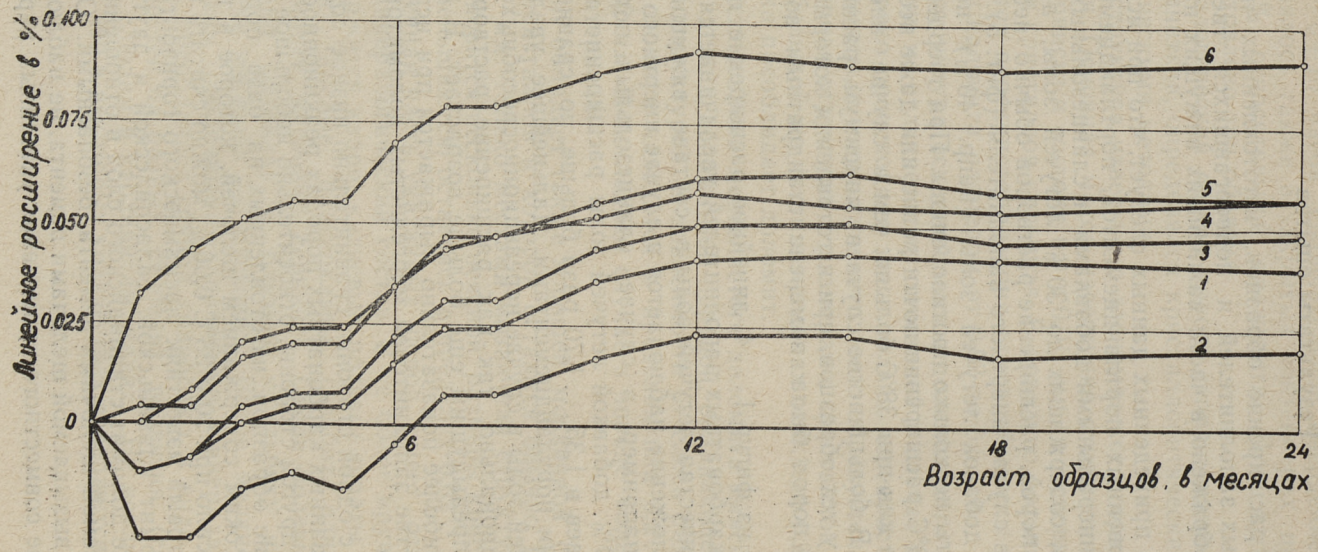
## Результаты опытов

Линейное расширение образцов, изготовленных на базе вышеописанных заполнителей и подвергавшихся твердению при 20°С, изображено в части важнейших вяжущих на фигурах 1 . . . 4.

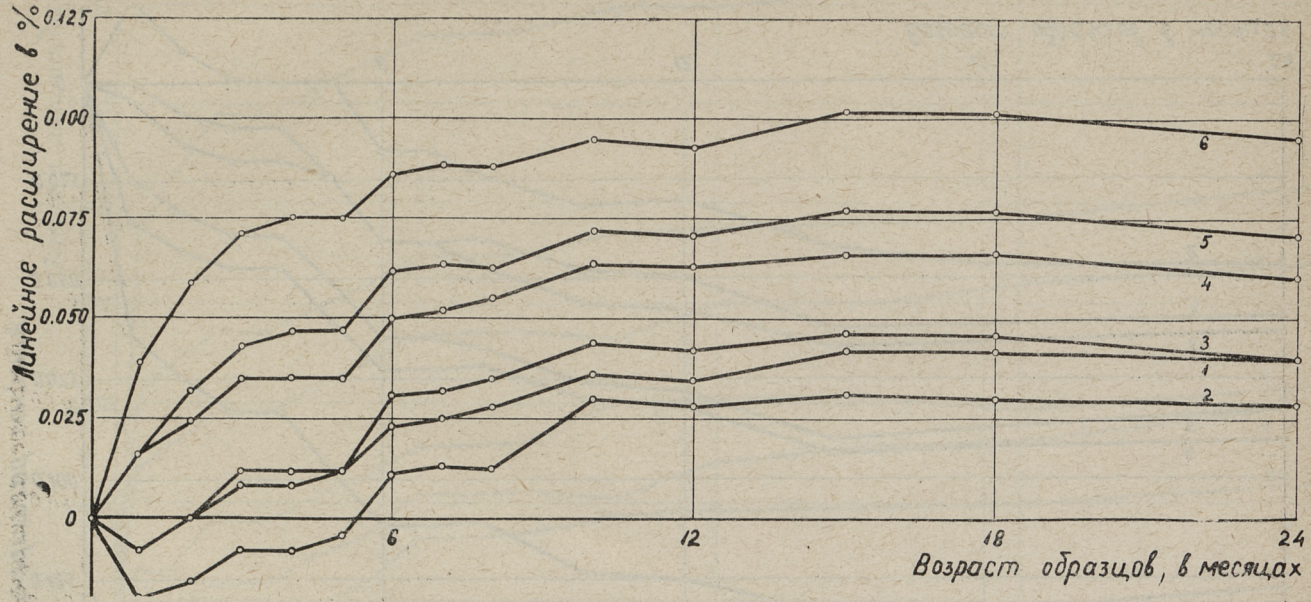
Исходя из приведенных данных следует, что при использовании обыкновенных портландцементов, портландцементов с активными минеральными добавками и сланцезольных портландцементов, содержащих до 30% летучей золы, а также карбонатных пород, расширение растворов обычно несколько больше, чем в случае инертного заполнителя (фиг. 5). В случае больших добавок летучей золы (напр. 40%) полученные результаты несколько противоречивы. При твердении образцов при 20°С расширение почти равно или даже несколько меньше, тогда как при 38°С больше, чем в случае инертного заполнителя. В большинстве случаев максимум расширения наблюдается у тех образцов, при изготовлении которых часть карбонатных пород была заменена стандратным вольским песком.

Как видно из фигур 1 . . . 4, линейное расширение при использовании карбонатных заполнителей увеличивается с увеличением количества летучей золы в составе вяжущих. Подобное же положение наблюдается в случае инертного заполнителя. Так, например, в случае сланцезольных портландцементов с 30% добавкой летучей золы расширение в большинстве случаев в 1,35 . . . 1,70 раза больше, по сравнению с обыкновенными портландцементами. Дальнейшее увеличение добавки летучей золы в случае нереакционноспособных заполнителей нерационально, так как расширение растворов, по сравнению с предыдущим еще больше возрастает. В данном случае это наиболее показательно выражается при использовании в качестве заполнителей мергелистых доломитов и доломитов.

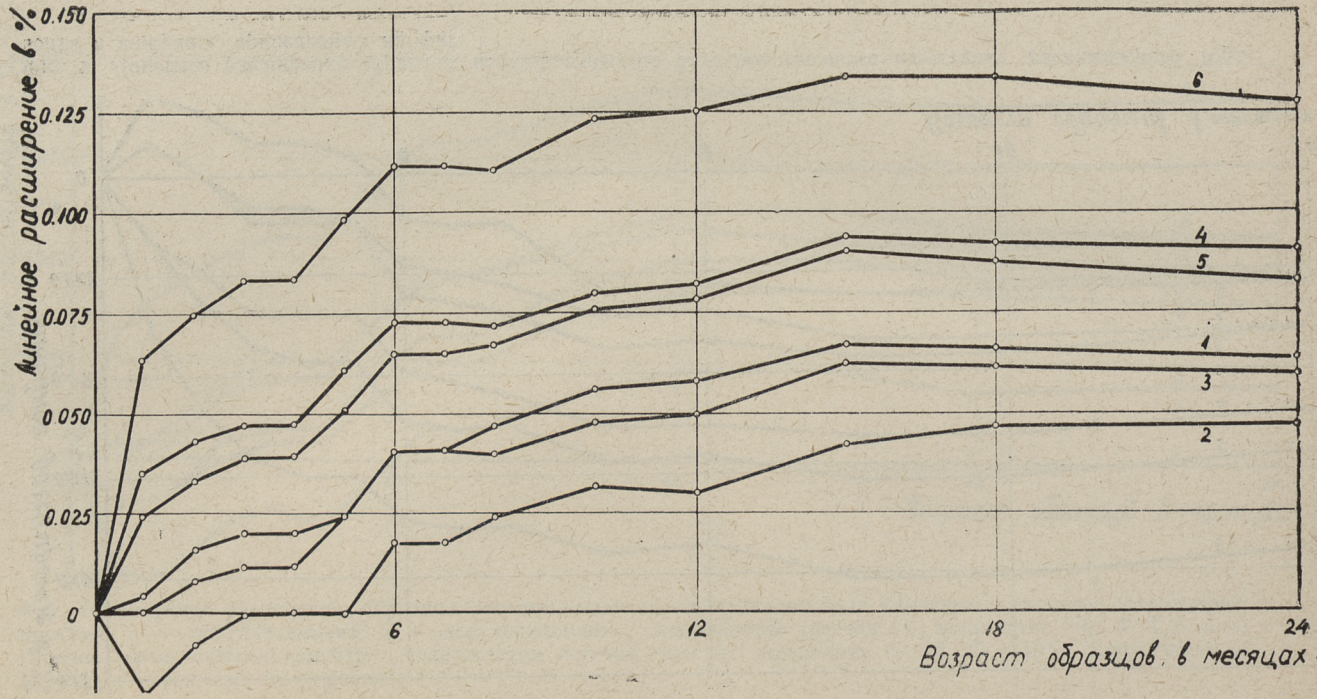
Учитывая, с одной стороны, сравнительно низкое содержание в исследованных карбонатных породах реакционноспособного $SiO_2$ и, с другой стороны, относительно небольшое линейное расширение образцов, изготовленных на базе портландцемента с высоким содержанием щелочей, которое в течение года не превысило при 20 и 38°С 0,06%, можно считать известняк и доломитовый известняк ласнамяэского горизонта, мергелистый доломит плявиньской, саласпилсской и даугавской свиты, а также доломит стипинайского слоя в отношении коррозии, вызываемой щелочами цемента, безопасными. Опасности коррозии, вызываемой щелочами цемента, не наблюдается также в случае совместного применения указанных карбонат-



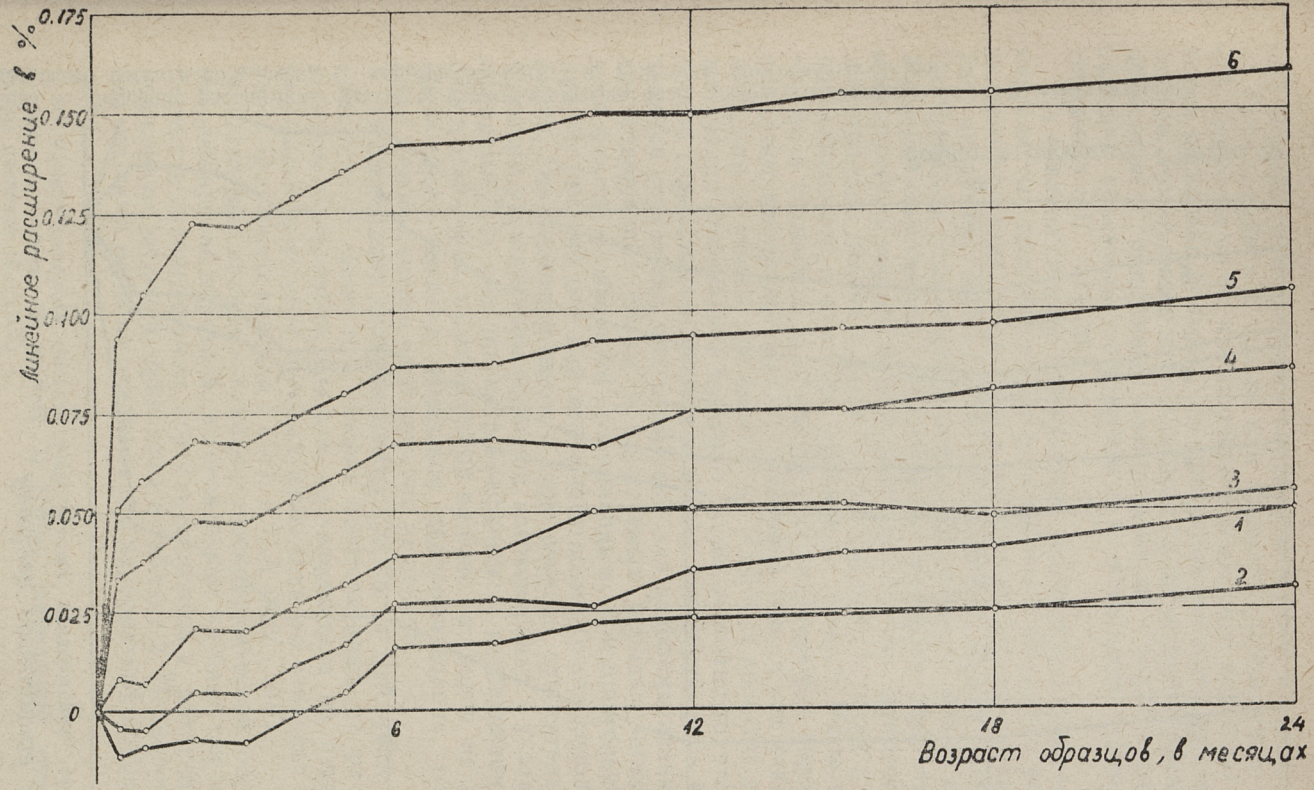

Фиг. 1. Линейное расширение образцов, изготовленных из вяжущих на базе клинкера с высоким содержанием щелочей. *1* — портландцемент; *2* — портландцемент с содержанием трепела в количестве 8%; *3, 4, 5, 6* — сланцезольные портландцементы с содержанием летучей золы в количестве 10, 25, 30 и 40%. Заполнитель — известняк ласнамяэского горизонта




Фиг. 2. Линейное расширение образцов, изготовленных на базе доломитового известняка ласнамяэского горизонта и вяжущих, приведенных на фиг. 1




Фиг. 3. Линейное расширение образцов, изготовленных на базе мергелистого доломита плявиньской саласпилсской и даугавской свиты и вяжущих, приведенных на фиг. 1




Фиг. 4. Линейное расширение образцов, изготовленных на базе доломита стипийнаского слоя и вяжущих, приведеных на фиг. 1




Фиг. 5. Линейное расширение образцов, изготовленных на базе инертного заполнителя (75% стандартного вольского песка и 25% песка из карьера Мяннику) и вяжущих, приведенных на фиг. 1

ных пород и сланцезольных портландцементов, изготовленных на базе клинкера с малым или высоким содержанием щелочей. Несмотря на то, что линейное расширение подобных растворов несколько больше, чем при использовании портландцементов, это не имеет ничего общего со щелочной коррозией, а объясняется присущим сланцезольному портландцементу большим объемным расширением в начальном периоде их твердения (10 . . . 14 дн.).

Из анализа состава и структуры доломитовых известняков, мергелистых доломитов и доломитов выяснилось, что условия дедоломитизации этих пород являются неблагоприятными. Так, например, оптимальное соотношение между $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$, годное для реакции, наблюдается только в доломитовых известняках ласнамяэского горизонта. При этом микроструктура породы непригодна для реакции. Процесс дедоломитизации нельзя в этом случае связывать также с составом глинистого компонента указанных пород *. Несмотря на то, что в глинистом компоненте рассматриваемых пород преобладают минералы группы гидрослюд (среди них также иллит), они не имеют, как показал D. Hadley, в процессе дедоломитизации решающего значения. Более вероятно то, что количество глинистого компонента играет некоторую роль в образовании структуры, благоприятной для дедоломитизации. Так как содержание глины в испытуемых породах ниже 10%, этот фактор не является существенным. Следовательно, уже анализ условий реакции исключает возможность дедоломитизации. Это подтверждается в свою очередь относительно небольшим расширением образцов, изготовленных с указанными породами. Так как при петрографическом исследовании шлифов и аншлифов, изготовленных на базе растворов, не обнаружено также никаких признаков дедоломитизации, то проблему можно считать окончательно решенной.

Исследование реакции между $CaCO_3$ и $C_3A$ (или $C_4AF$) происходило также при помощи изготовленных из растворов шлифов и аншлифов. Так как на заполнителе из известняка не было обнаружено никаких изменений, то отпадает и опасность взаимного влияния $CaCO_3$ и $C_3A$ (или $C_4AF$).

Обзорные данные о влиянии гидротермической обработки на расширение образцов, изготовленных на базе портландцементов и сланцезольных портландцементов с различным содержанием щелочей, приведены в таблице 2. Несмотря на то, что опытами не были охвачены все карбонатные породы и вя-

* Ранее считалось очень существенным содержание гидрослюд, в основном иллита. По мнению D. Hadley оптимальным содержанием глины является 10 . . . 20%.

Таблица 2

**Линейное расширение образцов при различных режимах твердения, в %**

| Клинкер и содержание в нем $R_2O$, в % | Содержание в вяжущем $R_2O$, в % | Состав вяжущего, % | | | Режим твердения | Возраст образцов | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | клинкер | мельчайшая фракция летучей золы | гипс | | После пропаривания | | 12 месяцев | | После пропаривания | | 12 месяцев | |
| | | | | | | Известняк | | | | Доломит | | | |
| | | | | | | 50 % | 100 % | 50 % | 100 % | 50 % | 100 % | 50 % | 100 % |
| I 0,35 | 0,33 | 93,9 | — | 6,1 | 20° | | | | | | | 0,035 | |
| | | | | | 38° | | | | | | | 0,043 | |
| | | | | | Проп. | —0,012 | —0,020 | 0,016 | 0,012 | —0,016 | 0,000 | 0,004 | 0,016 |
| | 1,21 | 75 | 25 | — | 20° | | | 0,042 | 0,042 | | | 0,055 | |
| | | | | | 38° | | | 0,034 | 0,034 | | | 0,055 | |
| | | | | | Проп. | —0,020 | —0,028 | 0,020 | 0,016 | 0,004 | 0,008 | 0,027 | 0,031 |
| III 1,41 | 1,37 | 97,1 | — | 2,9 | 20° | | | 0,038 | 0,042 | | | 0,059 | 0,035 |
| | | | | | 38° | | | 0,046 | 0,042 | | | 0,067 | 0,043 |
| | | | | | Проп. | —0,016 | —0,004 | 0,031 | 0,023 | 0,000 | 0,004 | 0,027 | 0,020 |
| | 1,77 | 85 | 15 | — | 20° | | | 0,054 | 0,050 | | | 0,071 | 0,059 |
| | | | | | 38° | | | 0,058 | 0,058 | | | 0,067 | 0,051 |
| | | | | | Проп. | —0,016 | —0,004 | 0,023 | 0,039 | 0,004 | 0,008 | 0,031 | 0,031 |
| | 2,00 | 75 | 25 | — | 20° | | | 0,074 | 0,058 | | | 0,086 | 0,075 |
| | | | | | 38° | | | 0,058 | 0,042 | | | 0,090 | 0,063 |
| | | | | | Проп. | —0,020 | —0,024 | 0,027 | 0,023 | 0,008 | 0,008 | 0,039 | 0,047 |

жущие, выяснилось, что линейное расширение растворов, изготовленных на базе карбонатных пород эстонских, латвийских и литовских месторождений, при пропаривании значительно уменьшается (~50%). Это является существенным преимуществом высокомарочного бетона, изготовляемого при гидротермическом твердении на базе местных заполнителей и сланцезольных портландцементов.

## Выводы

1. Расширение растворов, для получения которых используются сланцезольные портландцементы, изготовленные на базе клинкера с низким или высоким содержанием щелочей, и в качестве заполнителя известняка и доломитового известняка ласнамяэского горизонта, мергелистого доломита плявиньской, саласпилсской и даугавской свиты, а также доломита стипинайского слоя, сравнительно невелико (в течение года расширение образцов из сланцезольных портландцементов с содержанием летучей золы до 30% $<$ 0,1%). Поэтому указанные породы являются неопасными в отношении коррозии, вызываемой содержащимися в цементе щелочами.

2. Условия для дедоломитизации доломитового известняка, мергелистого доломита и доломита из-за состава и строения этих пород являются неблагоприятными. Признаки дедоломитизации не были обнаружены также при испытании по расширению образцов, изготовленных на базе указанных пород и сланцезольного портландцемента, а также при микроскопическом исследовании шлифов и аншлифов.

3. Опасности взаимного влияния известняка ласнамяэского горизонта, использованного в качестве заполнителя и содержащегося в вяжущем $C_3A$ (или $C_4AF$), не было обнаружено.

4. Линейное расширение растворов, изготовленных на базе карбонатных пород эстонских, латвийских и литовских месторождений и сланцезольных портландцементов при пропаривании существенно уменьшается (~50%).

5. Исходя из положительных результатов, полученных при испытаниях, можно утверждать, что портландцементы и сланцезольные портландцементы, изготовленные на базе клинкера с низким или высоким содержанием щелочей, можно успешно использовать вместе с известняком и доломитовым известняком ласнамяэского горизонта, мергелистым доломитом плявиньской, саласпилсской и даугавской свиты, а также доломитом стипинайского слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Swenson. — A Reactive Aggregate Undetected by ASTM Tests. American Society for Testing Materials. Bulletin, 1957, No. 226, p. 48—51.

D. W. Hadley. — Alkali Reactivity of Carbonate Rocks-Expansion and Dedolomitization. Proceedings, Highway Research Board, 1961, Vol. 40, p. 462—474.

3. B. Chaiken, W. J. Halstead. — Correlation between Chemical and Mortar Bar Tests for Potential Alkali Reactivity of Concrete Aggregates. Public Roads, 1959, Vol. 30, No. 8, p. 177—184.

4. A. D. Buck, W. L. Dolch. — Investigation of a Reaction Involving Nondolomitic Limestone Aggregate in Concrete. Journal of the American Concrete Institute, 1966, Proc. Vol. 63, No. 7, p. 755—764.

5. Reaktion zwischen Zement und nicht-dolomitischen Kalksteinzuschlag. Zement-Kalk-Gips, 1967, Nr. 5, S. 238—239.

*V. Kikas, K. Ojaste, H. Rojak*

## The Possibility of the Use of the Carbonatic Rock Found in Baltic Soviet Republics as Aggregates in Oil Shale Ash Portland Cement Mortars

Summary

The task of researches was to study the carbonatic rock found in Baltic Soviet Republics in mortars from the standpoint of dedolomitization and alkali-aggregate reactions. The analysis of experiments showed that the conditions of dedolomitization in dolomitic rocks were unfavourable because of their composition and structure. There were also no signs of dedolomitization discovered at the expansion-tests of specimens and at the microscopic examinations of polished surfaces and of thin sections produced from the specimens. The investigated carbonatic rock can be considered safe concerning alkali-aggregate reaction.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 666.944.21.003.1

*С. А. Докелин, В. Х. Кикас*

# ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СЛАНЦЕЗОЛЬНЫМ ВЯЖУЩИМ

В настоящей статье рассматривается вопрос об экономической целесообразности организации производства в республике улучшенных видов сланцезольных местных вяжущих и портландцемента, предложенных научно-исследовательской лабораторией строительных материалов Таллинского политехнического института.

В Эстонской ССР производство местных вяжущих в основном базируется на золе горючего сланца-кукерсита. Но хотя промышленное производство простейшего их вида, получаемого путем помола золы слоевого сжигания сланца-кукерсита, было организовано на заводе «Кукермит» еще в 1948 году, в республике до сих пор были освоены только относительно малоэффективные сланцезольные вяжущие. Производство же их лучших видов, способных не только с успехом заменять цементы, но и конкурировать с ними как в кладочных и штукатурных растворах, так и в бетонных строительных конструкциях, до настоящего времени еще не налажено.

За время своего существования, с 1948 по 1961 год завод «Кукермит» выпустил около 500 тыс. тонн кукермита, в т. ч. свыше 30% с активными гидравлическими добавками. За счет добавок глинита марка кукермита «50» (по ГОСТ 310-41) достигала «100». При этом, однако, его себестоимость, а также отпускная цена более чем в 2 раза повышались. Поэтому строительные растворы, изготовлявшиеся из этого вяжущего в пределах до марки «50», оказывались на 4...12% дороже растворов из обыкновенного кукермита. Таким образом производство улучшенного добавкой глинита кукермита оправдывалось только с технической стороны, поскольку он несколько расширял диапазон применения сланцезольных вяжущих. Использование же обыкновенного кукермита экономически оправдывалось до появления нового вида сланцевой золы — ле-

тучей, по своим вяжущим свойствам превосходящую золу сланцевого сжигания.

В результате изучения влияния целого ряда технологических приемов на свойства сланцезольных вяжущих, а также на основе применения сланцевой летучей золы в виде определенных фракций, наиболее соответствующих по их свойствам производству тех или других строительных материалов, была предложена технология производства кукермита и кукермит-цемента на основе мелкой фракции летучей сланцевой золы.

Последним названное вяжущее является гидравлическим вяжущим веществом, получаемым при совместном помоле мелкой фракции летучей сланцевой золы (в основном с крупностью зерна 15 . . . 30 *мк* и содержанием $CaO_{своб}$ в 11 . . . 15%) и добавки портландцементного клинкера в количестве 30% (в среднем от веса вяжущего. Кукермит-цемент имеет марку по пластичным растворам «200» . . . «300».

Оба предложенные вяжущие до настоящего времени в промышленность строительных материалов не внедрены. Возникает вопрос о их необходимости в строительстве и целесообразности их производства. Для ответа на этот вопрос было исследовано:

— производство и потребление вяжущих материалов в республике;

— себестоимость кукермита и кукермит-цемента;

— стоимость растворов и бетонов на кукермит-цементе;

— потребность в сланцезольных вяжущих и объемы их производства;

— экономические показатели производства и применения кукермит-цемента.

Исследование динамики производства и потребления вяжущих материалов в республике, их ввоза и вывоза с учетом видов и марок позволило сделать определенные выводы.

Диапазон марок цемента на заводе «Пунане Кунда» на протяжении двенадцатилетнего периода с 1954 по 1966 г. все время сужался. Так еще в 1956 году практически пропал в номенклатуре продукции низкомарочный кладочный цемент, занимавший до этого довольно высокий удельный вес — от $^1/_4$ до $^1/_3$, а с 1963 года прекратился выпуск цемента марки «300». Одновременно наблюдалось увеличение удельного веса цемента более высоких марок и уже в 1964 г. более половины объема производства составлял цемент марки выше «400». При этом 34% цемента марки «600» составлял сланцезольный портландцемент.

В изменении номенклатуры цементов отражается экономи-

ческая заинтересованность завода «Пунане Кунда» в производстве все в больших объемах более выгодных, с точки зрения отпускных цен и прибыли, видов цементов и отказ от менее выгодных видов, как, например, снятие с производства с того же 1964 г. пуццоланового цемента марки «500».

Таким образом продолжающееся в республике снижение объема производства относительно низких марок вступает в противоречие с потребностью в цементе с учетом «Технических правил по экономному расходованию металла, леса и цемента и по рациональной области применения сборных железобетонных и металлических конструкций в строительстве» (ТП 101-65).

Производство в Эстонской ССР строительной извести и кукермита марки «100» положения дел не меняет, поскольку эти вяжущие могут покрыть потребность республики только в части производства низкомарочных растворов.

Следовательно, применительно к маркировке строительных вяжущих по малопластичным растворам в республике сейчас не производятся вяжущие марок в диапазоне от «100» . . . «250», которые, как показывает изучение завоза вяжущих, в республику не поступают и извне. Сопоставление этих данных с рекомендациями вышеуказанных ТП 101-65 по выбору марки вяжущих в зависимости от марки бетона или раствора позволило установить, что одно только дополнительное вяжущее марки «200» . . . «300» обеспечит совместно с производимыми на сегодня в республике вяжущими изготовление растворов и бетонов любых марок. Этим дополнительным вяжущим в условиях ЭССР очевидно должно стать местное вяжущее — кукермит-цемент.

Этот вид вяжущего может заменить и кукермит марки «100» в растворах с нижним пределом марки «10». Это приведет к сокращению взаимозаменяемых видов вяжущих, что, с точки зрения потребителей, следует признать правильным. При более же низкой марке раствора можно с успехом использовать в качестве вяжущего известь, как это делается в республике и сейчас. Экономические расчеты подтверждают возможность указанного отказа от применения кукермита в растворах, а следовательно и от его производства в республике.

В нижеследующей таблице 1 сравниваются скалькулированные в 1965 г. себестоимости кукермит-цемента при различных вариантах его производства.

Как видно из таблицы, наибольшую рентабельность обеспечивает вариант производства кукермит-цемента на Прибалтийском комбинате строительных материалов. Калькуляция

Таблица 1

**Себестоимость кукермит-цемента, в *руб/т***

| Ахтмеский комбинат | | | Завод «Пунане Кунда» | | Прибалтийский комбинат строительных материалов |
|---|---|---|---|---|---|
| на золе Ахтмеской ТЭЦ | | На золе Прибалтийской ГРЭС | на золе ГРЭС | на золе с золопогрузочного узла | |
| произв. в 1 смену | произв. в 2 смену | | | | |
| 9,20 | 8,20 | 9,60/8,60 | 8,10 | 8,25 | 7,12 |

Примечание: отпускная цена для всех вариантов 9,90 руб.

себестоимости кукермит-цемента, рассчитанная в соответствии с проектным заданием на годовой выпуск в 200 тыс. тонн, отмечает относительно низкий размер производственных затрат при доле материальных и энергетических ресурсов в 82%.

Оценка эффективности растворов и бетонов на кукермит-цементе проведена в следующих границах: растворы — от марки «10» до марки «100» включительно, бетоны — марок «100», «150» и «200».

При оценке кукермит-цемента в растворах использовались: 1) проект временных указаний по применению сланцезольных вяжущих в строительных растворах (НИ лаборатории строительных материалов ТПИ); 2) калькуляции себестоимости продукции Тартуского завода железобетонных изделий треста «Стройиндустрия» и 3) «Указания по приготовлению и применению строительных растворов» СН 290-64.

Тартуский ЗЖБИ был выбран в качестве эталона для оценки эффективности кукермит-цемента, поскольку расход вяжущих на нем соответствует рекомендациям вышеуказанных СН 290-64.

Проделанные расчеты показали, что замена традиционных для строительных растворов вяжущих кукермит-цементом экономически себя оправдывает. Как видно из таблицы 2, при применении в качестве пластификатора извести следует ожидать существенного (от 7 до 8%) снижения себестоимости растворов в пределах марок от «50» до «100».

При этом в пределах названных марок доход ЗЖБИ должен повыситься более чем в 2 раза. Что касается марки «25», то переход на кукермит-цемент даст и здесь прибыль, если вместо извести применить другой пластификатор, например, сульфонол, дающий по данным Сойдра [5] при сланцезольных вяжущих хорошие результаты.

Таблица 2

| Марка раствора | Себестоимость 1 $м^3$ раствора, в руб. | | Разница | | Отпускная цена, в *руб/м³* | Прибыль | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Тартуск. ЗЖБИ | кукермит цемент | в руб. | в % | | на заводе, в *руб/м³* | увеличение, в % |
| 25 | 8,34 | 8,48 | —0,14 | —1,7 | 9,40 | 1,06 | —13 |
| 50 | 9,91 | 9 21 | +0,70 | +7,1 | 10,40 | 0,49 | +142 |
| 75 | 10,34 | 9,57 | +0,77 | +7,4 | 11,00 | 0,66 | +117 |
| 100 | 11,51 | 10,57 | +0,94 | +8,2 | 12,80 | 1,29 | +73 |

Рассчитанная стоимость компонентов кукермит-цементных бетонов была сопоставлена с плановой стоимостью материалов товарных бетонов Тартуского ЗЖБИ, а также Таллинского ЗЖБИ. По всем рассмотренным маркам бетона (от «100» до «200») была установлена также экономия, правда менее значительная, чем при применении кукермит-цемента в растворах. Вывод один — применение кукермит-цемента в бетонах марок до «200» экономически целесообразно.

Далее рассматривался объем производства кукермит-цемента. Для этого использовались данные промтехфинпланов по номенклатуре товарных бетонов и растворов завода железобетонных изделий и промышленных баз треста «Стройиндустрия» Министерства строительства ЭССР, а также перспективные данные [2] об общей потребности республики и всего Прибалтийского экономического района в товарных бетонах и строительных растворах.

Исходя из предположения, что бетоны марок до «100» включительно будут полностью, а марок «150» и «200» на 50% приготовляться на кукермит-цементе и что на его базе можно производить примерно 75% от общего объема производства растворов, была определена общая потребность в кукермит-цементе по Эстонской ССР в 90 тыс. тонн. Потребность же Прибалтийского экономического района по ТЭО * выражается в 400 тыс. тоннах кукермит-цемента. Если же учесть, что к Эстонии тяготеют Ленинградская, Новгородская и Псковская области, то потребность в кукермит-цементе должна быть значительно большей.

В заключение рассмотрим экономическую сторону органи-

* Прибалтийское отделение Гипростройматериалы «Технико-экономическое обоснование развития промышленности строительных материалов в Прибалтийском экономическом районе СССР до 1970 года».

зации производства кукермит-цемента по варианту с наименьшими приведенными затратами, т. е. на Прибалтийском комбинате строительных материалов.

Реализация этого проекта определяется величиной удельных капитальных вложений в 10,55 руб. на тонну кукермит-цемента и затратами на дополнительное оснащение бетонно-растворных предприятий в 0,35 *руб/т*. Оценка данного проектного решения с капитальными затратами на производство эквивалентного количества портландцемента на заводе «Пунане Кунда» дает выигрыш в размере 3,9 руб. на тонну кукермит-цемента.

Экономия по эксплуатационным затратам слагается из экономии в сфере производства вяжущих — 1,98 *руб/т* и в сфере производства бетонов и растворов при замене ныне применяемых вяжущих кукермит-цементом — 1,87 *руб/т*.

Таким образом, суммарная дополнительная экономия в сфере производства цемента и в сфере его использования будет равна $1{,}98+1{,}87=3{,}85$ руб. на тонну цемента, а общая экономия на ту же тонну с учетом выигрыша в капитальных вложениях составит $3{,}85+0{,}17\times3{,}9=4$ руб. 50 коп.

По Эстонии годовой экономический эффект, рассчитанный на перспективный объем производства кукермит-цемента, составит $90\times4{,}5=405$ тыс. рублей. Экономический эффект от 1 тонны мелкой фракции летучей золы выразится в размере $4{,}50:0{,}7=6{,}43$ рубля.

Организация производства кукермит-цемента в объемах, удовлетворяющих потребность всего Прибалтийского экономического района — 400 тыс. тонн в год, потребует капитальных вложений порядка 4 млн. рублей, которые должны окупиться в течение 3—4 лет.

В итоге видим, что более рациональное использование сланцевой летучей золы для производства сланцезольных вяжущих может дать значительный экономический эффект, подчеркивающий большое народнохозяйственное значение рассмотренного вопроса.

* * *

Другим направлением в использовании сланцевой золы для производства строительных вяжущих явилась разработка той же НИ лабораторией строительных материалов ТПИ нового вида портландцемента — сланцезольного, которому в данном сборнике посвящено несколько статей. Поэтому в рамках данной статьи рассматривается только узкий вопрос эффективности производства его в соответствии с планом на заводе «Пунане Кунда» в объеме 300 тыс. тонн в год.

Данное производство требует дополнительных капиталь-

ных вложений по заводу «Пунане Кунда» в сумме 672 тыс. рублей. При этом за счет 25-процентного содержания золы себестоимость производства сланцезольного портландцемента получается ниже, чем у обычного портландцемента, а общий объем производства цемента увеличивается.

Это в свою очередь приводит к изменению себестоимости цемента за счет экономии на условно-постоянных расходах и роста амортизационных начислений.

Наиболее существенным фактором эффективности сланцезольного портландцемента является его относительно меньший удельный расход на единицу бетона равной прочности — от 1,3 до 1,6 раз в зависимости от калорийности сланцевого топлива на Прибалтийской ГРЭС — поставщика мельчайшей фракции летучей сланцевой золы цементному заводу. Последнее вызывает снижение расходов на транспорт цемента, а также на складирование и перемещение его у потребителя — заводов железобетонных изделий.

Все эти факторы учитываются методикой расчета суммарного народнохозяйственного эффекта НИИЦемента по оценке экономической эффективности научно-исследовательских работ в цементной промышленности [3].

Годовая экономия для народного хозяйства от рассматриваемого проекта рассчитывается по формуле:

$$Э^*_{нх} = \left[ (C_1 + E_н \cdot K_1) - \frac{(C_2 + E_н \cdot K_2)}{P_2} + Э_т \right] \cdot A_2 P_2,$$

где $C_1$ и $C_2$ — соответственно себестоимость портландцемента обычного и сланцезольного портландцемента; в $C_2$ учтено снижение себестоимости за счет экономии на условно-постоянных расходах и увеличения амортизационных начислений, условно полностью отнесенных на сланцезольный портландцемент;

$K_1$ и $K_2$ — соответственно удельные капитальные вложения на производство тех же видов цемента;

$E_н$ — нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений в промышленности строительных материалов — 0,17;

$P_2$ — коэффициент эффективности сланцезольного портландцемента на заводах железобетонных изделий в сравнении с использованием обычного портландцемента — принимался по предельным значениям;

$A_2$ — годовой объем производства сланцезольного портландцемента — 300 тыс. тонн;

---

* Формула НИИЦемента, предназначенная для расчета эффекта от замены объема «А» одного вида цемента другим, приспособлена к расчету экономии от производства и использования нового вида цемента в объеме «$A_2$».

$Э_т$ — сокращение затрат на перевозку цемента до потребителя и на перемещение его и складирование у потребителя — 2,60 $(1-\frac{1}{P_2})$ рублей.

В составе народнохозяйственного эффекта от производства сланцезольного портландцемента значительную долю составляет непосредственная прибыль на цементном заводе. Ее часть от общего эффекта в значительной степени зависит от уровня отпускных цен на сланцезольный портландцемент, которые тем самым распределяют общий эффект между сферами производства сланцезольного портландцемента и его потребления.

Годовой экономический эффект (по прибыли) на цементном заводе рассчитывается по формуле:

$$Э_{пр} = [(Ц_1 - С_1) \cdot А_1 + (Ц_2 - С_2) \cdot А_2] - [(Ц_1 - С_1) \cdot А_1^{Ф} + (Ц_2 - С_2^{Ф}) \cdot А_2^{Ф}],$$

где $Ц_1$ и $Ц_2$ — соответственно отпускные цены на обычный и сланцезольный портландцемент; в качестве варианта рассмотрено предложение завода «Пунане Кунда» по установлению на более эффективный сланцезольный портландцемент цен, как на портландцемент без добавок;

$С_2^{Ф}$ — фактическая себестоимость сланцезольного портландцемента, принимаемая в расчете по двум вариантам: при производительности цементных мельниц старого типа и при помоле сланцезольного портландцемента в сепаратных мельницах, что предполагает равную для обоих видов цемента производительность помола;

$А_1$ и $А_2$ — соответственно объемы производства двух видов цемента при переходе на производство сланцезольного портландцемента в объеме 300 тыс. тонн ($А_2$);

$А_1$ и $А_2^{Ф}$ — соответственно фактические объемы производства двух видов цемента в 1968 году.

Результаты расчета экономической эффективности сланцезольного портландцемента представлены в нижеследующей таблице 3.

Всего рассмотрено 8 основных вариантов — по 4 варианта для сланцезольного портландцемента, приготовленного на золе различного качества, зависящего от калорийности сланцевого топлива на Прибалтийской ГРЭС. В каждой группе варьируются технология приготовления сланцезольного портландцемента в мельницах различного типа и марка цемента, зависящая от методики ее определения, что отражается на увеличении доли эффекта, приходящегося на цементный завод.

Расчет показывает, что народнохозяйственный эффект от производства и применения сланцезольного портландцемента в Эстонской ССР в значительной степени зависит от калорий-

Таблица 3

**Экономическая эффективность сланцезольного портландцемента в зависимости от калорийности сланцезольного топлива на Прибалтийской ГРЭС** (тыс. руб.)

| Теплотворная способность сланца $Q_p^н$ в *ккал/кг* | 2400 . . . 2500 | | | | 2200 . . . 2300 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Производительность мельниц при помоле сланцезольного портландцемента | равная обычной | | ниже обычной | | равная обычной | | ниже обычной | |
| Оценка марки сланцезольного цемента по | РТУ М „600“ | ГОСТ 310-60 М „400“ | РТУ М „600“ | ГОСТ 310-60 М „400“ | РТУ М „600“ | ГОСТ 310-60 М „400“ | РТУ М „600“ | ГОСТ 310-60 М „400“ |
| Экономический эффект (годовой) для народного хозяйства (по себестоимости)* | 3030 / 3600 | 3030 / 3600 | 2830 / 3400 | 2830 / 3400 | 1930 / 2470 | 1930 / 2470 | 1730 / 2270 | 1730 / 2270 |
| Экономический эффект (годовой) на цементном заводе (по прибыли)** | 1760 / 2360 | 433 / 827 | 1594 / 2192 | 254 / 658 | 1142 / 1581 | 433 / 827 | 892 / 1412 | 254 / 658 |

* В числителе — при нижнем пределе коэффициента относительной эффективности сланцезольного портландцемента на заводах железобетонных изделий, в знаменателе — при высшем пределе;

** В числителе — при отпускных ценах на сланцезольный портландцемент, соответствующим ценам на портландцемент с добавками более 5%, в знаменателе — соответствующим ценам на портландцемент без добавок.

ности сланцевого топлива на Прибалтийской ГРЭС. Применение на ГРЭС топлива с $Q_р^н = 2400 \ldots 2500$ *ккал/кг* против топлива с $Q_р^н = 2200 \ldots 2300$ *ккал/кг* дает народному хозяйству дополнительную экономию в размере 1150 тыс. руб.

Этот эффект, как видно из таблицы, не зависит от вышеназванных технологических и ценностных факторов, но относительно больше при более низкой производительности цементных мельниц.

Величина дополнительного эффекта, отнесенная на 1 тонну сланцевой золы — 14,84 руб. и на 1 тонну сланцевого топлива — 0,80 . . . 0,90 рублей, указывает на экономическую целесообразность обеспечения Прибалтийской ГРЭС сланцевым топливом прежней калорийности, по крайней мере в количестве, обеспечивающем производство портландцемента более качественным сырьем.

Данные таблицы 3 также показывают, что установление на сланцезольный портландцемент более высоких отпускных цен, соответствующих ценам на портландцемент без добавок, значительно увеличивает экономический эффект для цементного завода, что, как показывают расчеты, может более чем в 3 раза увеличить экономически оправданную дальность транспортировки сланцезольного портландцемента. Последнее обстоятельство в свою очередь выдвигает вопрос о целесообразности дальнейшего увеличения выпуска сланцезольного портландцемента при реализации проекта по строительству 4-й технологической линии на заводе «Пунане Кунда» [3].

## Выводы

1. Экономически целесообразным является расширение диапазона марок цемента в республике путем организации производства на Прибалтийском комбинате строительных материалов — кукермит-цемента марки «200»—«300» в объеме 400 тыс. тонн в год, что покроет потребность Прибалтийского экономического района в среднемарочных вяжущих.

2. Применение на Прибалтийской ГРЭС сланцевого топлива с теплотворной способностью $Q_р^н = 2400 \ldots 2500$ *ккал/кг* против проектного дает народному хозяйству дополнительный экономический эффект от производства сланцезольного портландцемента марки «600» (по республиканским ТУ) на цементном заводе «Пунане Кунда» в 0,80 . . . 0,90 руб. на 1 тонну сланцевого топлива, что указывает на целесообразность обеспечения Прибалтийской ГРЭС сланцевым топливом указанной калорийности.

3. Установление отпускных цен на сланцезольный порт-

ландцемент, равных ценам на портландцемент без добавок, позволяет поставить вопрос о дальнейшем увеличении объема производства этого вида цемента в республике при строительстве четвертой технологической линии на цементном заводе «Пунане Кунда».

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Докелин, В. Кикас. Экономическая эффективность применения летучей золы горючих сланцев-кукерситов для производства кукермитов и кукермитцемента. Таллин 1965.

2. Гипростройматериалы. Прибалтийское отделение АН Латвийской ССР. Институт экономики. Основные направления развития и размещения промышленности строительных материалов в Прибалтийском экономическом районе СССР на 1966—1970 годы. Рига 1963.

3. Государственный всесоюзный научно-исследовательский институт цементной промышленности НИИЦемент. Технико-экономическое обоснование целесообразности расширения цементного завода «Пунане Кунда» на 4-ю технологическую линию и экономически эффективного ассортимента цемента. Москва 1967.

4. Научно-исследовательская лаборатория строительных материалов. Расчет экономического эффекта от организации на цементном заводе «Пунане Кунда» производства сланцезольного портландцемента в объеме 300 тыс. тонн в год. Таллин 1967.

5. В. Х. Кикас, Р. А. Сойдра. Влияние пластифицирующих добавок на водопотребность и прочность растворов и бетонов, изготовленных на базе сланцезольных цементов. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита III. Таллин 1966.

*S. Dokelin, V. Kikas*

## The Economical Investigations in Oil Shale Fly Ash Binding Materials

### Summary

The article deals with the economic expediency in the production of oil shale fly ash binding materials of the average brand and oil shale ash portland cement of the high brand in the Estonian SSR. There is given a recommendation about the organization of the production of kukermite cement in quantity, which will meet the needs of the republic and the neighbouring districts. The economical effect of the production of oil shale ash portland cement at the Cement Plant «Punane Kunda» in quantity of 300,000 tons a year is determined, and the factors which the further widening of that cement production for meeting the needs of the farther consumers depends on are estimated.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 272 1968

УДК 549 : 666.965.2

*Ю. М. Бутт, Л. Л. Шмидт, Г. Ф. Грюнер*

# О СТРУКТУРЕ ТВЕРДЕНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ В СИЛИКАТНОМ БЕТОНЕ

Исследования ряда авторов показали, что даже при идентичном прохождении химических процессов в системе $CaO—SiO_2—H_2O$ образовавшиеся искусственные минералы могут иметь различное расположение и различную степень агрегатизации кристалликов. Поэтому в растворах или разбавленных суспензиях доступны исследованию только отдельные частные стороны процессов твердения. Для получения более полной характеристики, в соответствии с положениями физико-химической механики [1] необходимо исследовать «структуру твердения» [2], т. е. комплекс химической, физической и пространственной структуры твердеющей системы, определяющий процесс изменения ее свойств в условиях, которые возникают при производстве автоклавных силикатных материалов.

Свойства многих строительных материалов определяются структурой твердения гидросиликатов кальция. Наиболее характерно это для автоклавного силикатного бетона, в котором твердеющее вяжущее вещество состоит исключительно из различных гидросиликатов кальция.

Так как твердение тяжелого и ячеистого силикатного бетона определяется процессами образования вяжущего вещества, то в качестве непосредственного объекта для исследований было целесообразно выбрать цементный камень силикатного бетона (без заполнителя).

Предварительно, в ходе отработки методики [3, 4, 5, 6] было установлено, что сырец (т. е. отформованную смесь) можно рассматривать как весьма концентрированную суспензию (пасту), в которой жидкая фаза состоит из раствора электролитов, состав и концентрация которого в ходе автоклавной обработки изменяются. Так как электропроводность растворов кремнезема (при 180°С) примерно на два порядка ниже, чем в растворах извести, то электропроводность силикатобетон-

ных смесей практически зависит только от концентрации извести в растворе. Были получены также зависимости для приближенного определения концентрации раствора извести в суспензиях по их электропроводности. Выяснилось, что во время поднятия давления в автоклаве в силикатобетонных смесях сначала, при температуре 105—110°С, возникает пересыщенный известью раствор, а процессы химического взаимодействия извести и кремнезема интенсифицируются примерно при температуре 150°С (которой соответствует давление в автоклаве 5—6 *ати*).

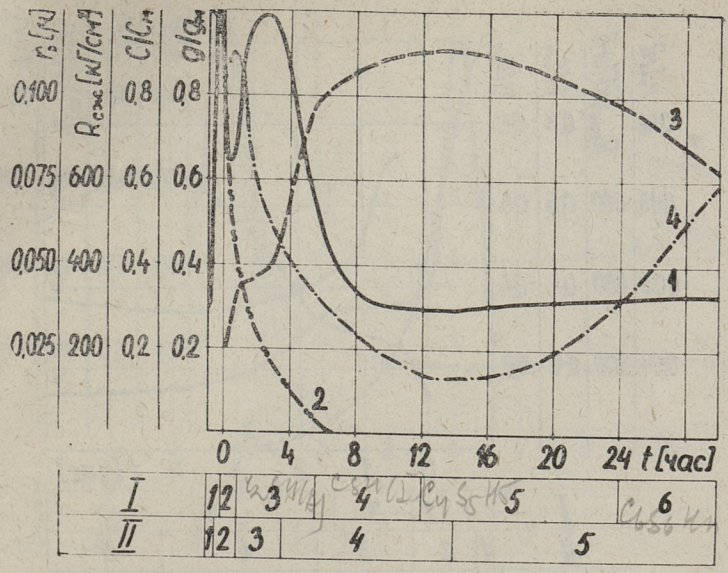
В настоящей статье авторы пытаются на основании продолжающейся работы дать краткий обзор общей структуры твердения гидросиликатов кальция при типичных условиях, близких к производственным.

Смеси для опытов готовились из песка карьера завода «Мяннику» и извести завода «Ракке» в шаровой мельнице. Автоклавирование проводили в многосекционном лабораторном автоклаве. Изменения, происходящие в жидкой фазе сырца, фиксировались электрокондуктометрическим методом, а на образцах с различной выдержкой определяли фазовый состав, эффективный радиус пористости и предел прочности на сжатие. Морфология и кристаллизационная структура образующихся гидросиликатов кальция исследовались методом реплик в электронном микроскопе.

Результаты трех серий опытов, проведенных со смесью с песком удельной поверхности $S_п = 1600$ *см²/г*, содержанием CaO соответственно 8, 14 и 30% и формовочной влажностью $W = 36\%$, как наиболее типичные примеры приводятся в виде сводных графиков на фиг. 1. На горизонтальной оси графиков указано время выдержки образцов при 10 *ати*. Изменение электропроводности регистрировалось непрерывно, остальные кривые получены плавным соединением 21 опытной точки. Результат в каждой опытной точке является средним значением, определенным по 3—9 образцам ($50 \times 50 \times 50$ *мм*). Отклонение отдельных значений определяемых величин не превышало $\pm 10\%$, за исключением определений эффективного радиуса пористости, где разброс некоторых значений (в параллельных образцах) доходил до $\pm 20\%$.

На двух нижних строках графиков указываются периоды возникновения более стабильных гидросиликатов кальция и периоды кристаллизационного структурообразования.

Оказалось, что в пересыщенном растворе извести в начале процесса автоклавной обработки во всех исследованных случаях возникала гелевидная твердая фаза с основностью несколько ниже двух.




Фиг. 1*а*. Результаты опытов при $S_п = 1600$ *см²/г*, содержании 30% CaO и формовочной влажности $W = 36\%$, объемный вес $\gamma = 1500$ *кг/м³*:

*1* — изменение относительной электропроводности, *2* — изменение относительного содержания свободной CaO, *3* — изменение предела прочности при сжатии, *4* — изменение эффективного радиуса пористости в цементирующем веществе.

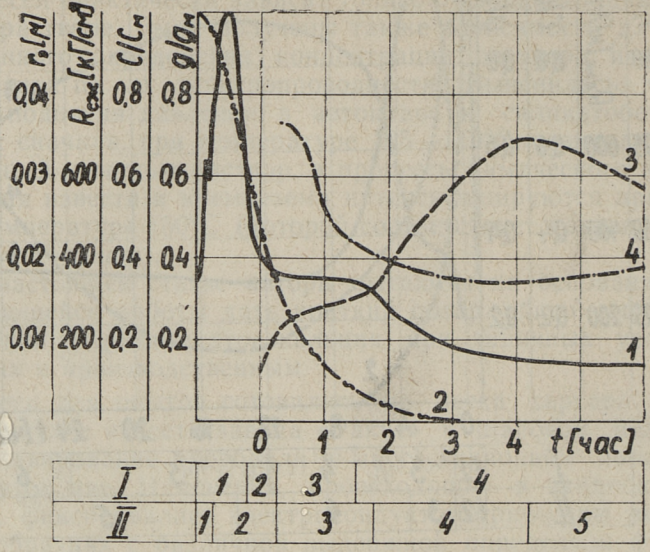
I — Периоды образования более стабильных гидросиликатов кальция: *1* — $C_2SH_2$; *2* — C—S—H(II); *3* — $C_2SH(A)$; *4* — C—S—H(I); *5* — $C_4S_5H_5$; *6* — $C_6S_6H$.

II — Периоды кристаллизационного структурообразования: *1* — индукционный период выкристаллизовывания, *2* — период выкристаллизовывания и коагуляции, *3* — индукционный период кристаллизационного структурообразования (срастания), *4* — период кристаллизационного структурообразования до возникновения максимальной прочности, *5* — период кристаллизационного структурообразования с преобладанием явлений перекристаллизации

В дальнейшем, в зависимости от содержания извести *, фазовые изменения возможны по трем основным условно выделенным схемам.

1. При высокой концентрации извести (более 0,12 *г* CaO/л), которая в наших опытах возникала при содержании извести в смеси выше 1,5 *г* CaO на 1 *м²* $SiO_2$: гелевидная фаза $\rightarrow$CSH(B) с основностью выше 1,5$\rightarrow C_2SH(A)$.

* Примечание. Понятно, что на образование фазового состава влияет не концентрация одной извести, а соблюдение определенного C/S в растворе, что зависит не только от содержания извести в смеси, но и от скорости поступления в раствор кремнеземистого компонента. Поэтому с точки зрения образования фазового состава, состав смеси необходимо выражать не содержанием CaO в %, как принято в технологических расчетах, а в граммах CaO на один *м²* поверхности кремнеземистого компонента (*г CaO/м² $SiO_2$*).

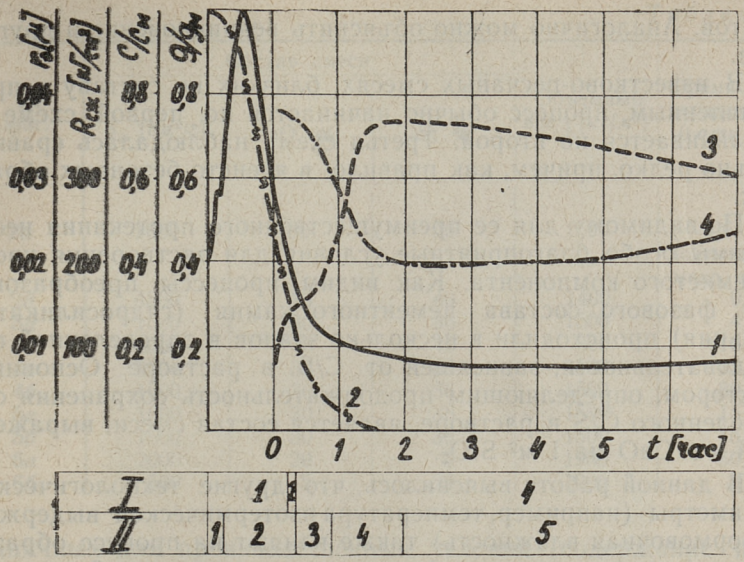



Фиг. 1*б*. Результаты опытов с песком $S_п = 1600$ *см²/г* и содержанием 14% CaO, формовочная влажность W=36%, объемный вес $\gamma = 1550$ *кг/м³*. Обозначения как на фиг. 1*а*.

2. При средней концентрации (0,09—0,12 *г* CaO/л) извести, которая образовалась при содержании извести в смеси 0,9—1,5 *г* CaO на 1 *м²* $SiO_2$:
гелевидная фаза $\longrightarrow$CSH(B) с основностью выше 1,5$\longrightarrow$ CSH(B) с основностью ниже 1,5$\longrightarrow C_4S_5H_5$ (тоберморит).

3. При низкой концентрации извести (менее 0,09 *г* CaO/л), в условиях, которые возникали при содержании извести в смеси ниже 0,9 *г* CaO на 1 *м²* $SiO_2$:
гелевидная фаза $\longrightarrow$CSH(B) с основностью выше 1,5$\longrightarrow C_2S_3H_2$ (гиролит) $\longrightarrow C_6S_6H$ (ксонотлит).

На основании обобщения данных по определению электропроводности и фазового состава можно объяснить последовательность возникновения фаз в силикатном бетоне. На приведенных графиках электропроводности видно (см. фиг. 1), что электропроводность (следовательно, также концентрация извести) изменяется во всех случаях от значения соответствующего пересыщенному раствору до самых низких значений. Поэтому в принципе могли бы во всех случаях протекать последовательно все три схемы преобразования фазового состава. Однако для того, чтобы некоторая определенная фаза дейст-




**Фиг. 1в.** Результаты опытов при $S_п = 1600$ *см²/г*, 8% CaO, W=36%, γ=1550. Обозначения как на фиг. 1*а*.

вительно образовалась, необходимо, чтобы соответствующее стационарное состояние системы поддерживалось в течение промежутка времени, необходимого для выкристаллизовывания и развития кристаллов этой фазы.

Рассмотрим для примера условия возникновения $C_2SH(A)$. В этом отношении смеси можно разделить на два типа. В первом типе, после резкого снижения электропроводности, связанного с коагуляционными явлениями, электропроводность в течение некоторого времени поддерживается на промежуточном уровне.

На графиках а, б, в фиг. 1 видно, что такая высокая концентрация извести в растворе, которая необходима для возникновения $C_2SH(A)$ (судя по электропроводности), в случае «а» поддерживалась в течение 5—6 часов, в случае «б» — около 1,5 часа, а в случае «в» 15—20 минут. Поэтому в первом случае $C_2SH(A)$ возникло много, а в последнем типичные кристаллы $C_2SH(A)$ вообще не успели развиться.

В результате получаем, что для образования $C_2SH(A)$ необходимо, чтобы содержание CaO, в *г* на 1 *м²* песка, было не менее 1 *г/м²*. Это обеспечивает в системе примерно в течение одного часа необходимое соотношение концентраций компо-

нентов. Аналогично можно объяснить возникновение и других фаз.

В известково-песчаных смесях, близких по составу к промышленным, процесс обычно начинается по первой схеме и заканчивается по второй. Третья схема наблюдалась сравнительно редко, причем, как правило, в ячеисто-бетонных образцах.

По-видимому для ее преимущественного протекания необходимы особо благоприятные условия для растворения кремнеземистого компонента. Как видим, процессы преобразования фазового состава цементного камня (гидросиликатов кальция) происходили в несколько этапов в определенной последовательности, зависящей от C/S в растворе. Основным фактором, определяющим продолжительность сохранения определенного C/S в растворе, является состав смеси, выраженный в *г* CaO на 1 $м^2$ $SiO_2$.

В данной работе выяснилось, что другие технологические параметры (например, температура изотермической выдержки и формовочная влажность) также влияют на процесс образования фазового состава, но в значительно меньшей степени, чем содержание извести и тонкость песка. Поэтому, если другие технологические параметры изменяются в обычных принятых для производства пределах, то их влиянием на фазовый состав цементного камня в первом приближении (с технологической точки зрения) можно пренебречь.

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с известной гипотезой Г. О. Ассарсона [7, 8], по которой состав искусственных минералов и направление фазовых переходов в известково-кремнеземистых смесях зависят от соотношения компонентов в растворе. Однако в неравновесных условиях, какие возникают при производстве силикатных бетонов, необходимо учитывать также время, в течение которого то или иное стационарное состояние системы поддерживается.

На основании изучения изменения электропроводности смеси во время автоклавной обработки можно оценить продолжительность нахождения системы в том или другом стационарном состоянии и таким образом получить данные для сознательного регулирования процесса образования различных фаз в цементном камне.

Одновременно с изменением фазового состава изменяется также морфология кристаллов, образующих кристаллизационную структуру новой твердой фазы. Ниже кратко описывается процесс изменения морфологии кристаллов гидросиликатов кальция при автоклавировании смесей средних составов

Таблица 1

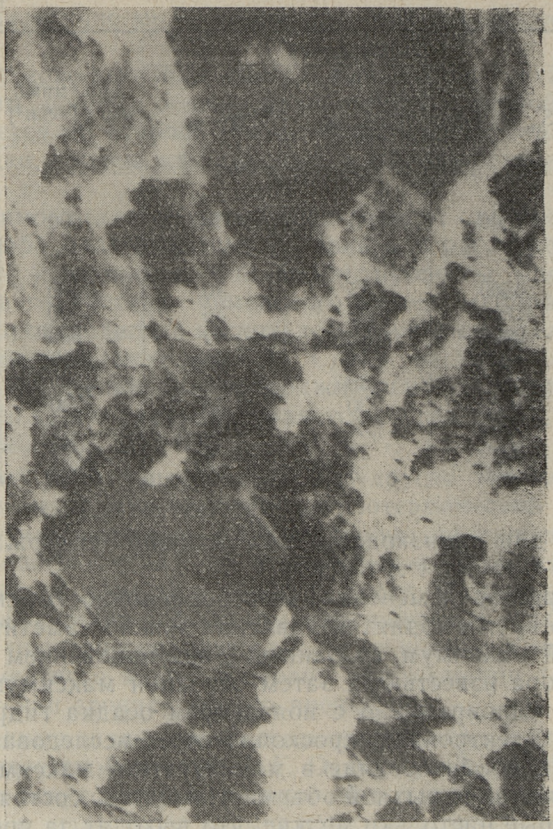
| № фиг. | Состав смеси | | | Объемный вес $\gamma$ [кг/м³] | Время выдержки при 10 *ати* [*час*] |
|---|---|---|---|---|---|
| | $S_{уд}$ [см²/г] | CaO, % | W, % | | |
| *2а* | 1600 | 30 | 36 | 1500 | (—1/6) до достижения макс. давл. |
| *2б* | 4500 | 15 | 40 | 1400 | 0 |
| *3а* | 1600 | 30 | 36 | 1500 | 4 |
| *3б* | 2000 | 18 | 40 | 800 | 10 |
| *4а* | 1600 | 30 | 36 | 1500 | 15 |
| *4б* | 1600 | 30 | 36 | 1500 | 30 |
| *5а* | 1600 | 30 | 36 | 1500 | 15 |
| *5б* | 1600 | 30 | 36 | 1500 | 15 |
| *6а* | 2000 | 20 | 9 | 1950 | 50 |
| *6б* | 500 | 5 | 22 | 1200 | 8 |

типичных для производственных условий (содержание извести 1—2 *г* CaO на 1 *м*² песка).

На кривых изменения электропроводности смесей (см. фиг. 1) во время поднятия давления можно заметить сначала небольшой максимум, связанный с возникновением пересыщения раствора известью, а затем основной максимум, который возникает одновременно с появлением осадка гидросиликата кальция. Электронномикроскопическое исследование показало, что новообразование в момент этого максимума представляется в виде рыхлой объемистой массы, состоящей из частиц, которые настолько мелкие, что выходят за пределы разрешения электронного микроскопа (см. фиг. 2*а*). Возникновение максимума электропроводности указывает на то, что частицы осадка приобретают заряд и резко увеличивают электропроводность исследуемой смеси. Этот факт также доказывает высокую дисперсность (коллоидность) образовавшейся новой фазы.

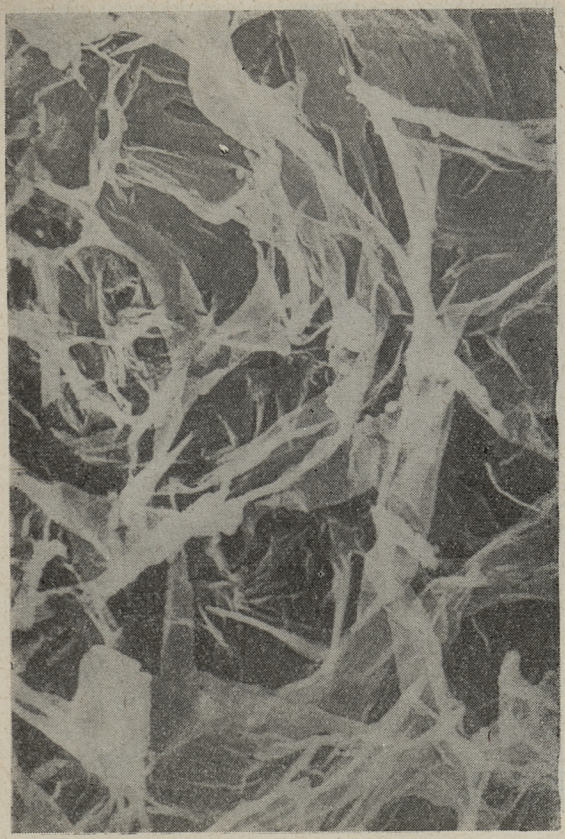
Затем происходит резкое снижение электропроводности, которое сопровождается одновременным резким возрастанием прочности образцов. По-видимому это вызывается возникновением коагуляционно-кристаллизационной структуры. Электронно-микроскопическое исследование показало, что новообразование принимает в это время вид сетчатой структуры, состоящей из хлопьеобразных сгустков-пленок (см. фиг. 2*б*).

Хлопьеобразные сгустки срастаются в смятые пленки, которые в свою очередь распрямляясь преобразуются в лентообразные кристаллы CSH(B) с основностью выше 1,5.



Фиг. 2*а*. Структура цементирующего вещества в момент максимума электропроводности во время подъема давления в автоклаве. Увеличение 12000*. Снимок получен (как и все последующие) в электронном микроскопе с угольно-платиновой реплики со скола образца, изображение позитивное. Технологические данные образца см. в таблице 1. Состав новообразования близок к $C_2SH_2$

Если этот процесс происходит при достаточно высокой концентрации извести (в наших опытах выше 0,12 *г/л*), то пленки срастаются в блоки и возникает типичный сросток $C_2SH(A)$ (см. фиг. 3*а*). Поскольку образовавшиеся предварительно лентообразные искусственные минералы представляют собой хорошую кристаллизационную подложку для кристаллов $C_2SH(A)$ и последние образуются довольно медленно, то они приобретают ярко выраженную характерную морфологию в виде толстых удлиненных пластин.



Фиг. 2*б*. Стадия конденсации гелевидного новообразования в смятые пленки, которые по составу близки к C — S — H(II). Увеличение 20000*

Если же концентрация извести более низкая, то пленки-ленты CSH(B) скручиваются в трубочки-волокна и возникает CSH(B) с основностью ниже 1,5* (см. фиг. 3*б*). На этой фигуре (фиг. 3*б*) видно несколько кристаллов CSH(B), один ко-

* Примечание. В отечественной литературе под символом CSH(B) объединяются одноосновные гидросиликаты кальция с основностью 0,8—1,7. Однако по морфологии кристаллов CSH(B) можно их разделить на два различных типа: при основности 1,5 и выше они состоят из пленкообразных и ленточных образований (см. фиг. 2*б*, 3*б*), а при основности ниже 1,5 ленты закручиваются в спиральные трубочки и представляются в виде волокон (см. фиг. 3*б*, 4*а*). Х. Ф. В. Тэйлор [9] называет высокоосновной тип CSH(B) «одноосновным гидросиликатом кальция второго типа» (со-



Фиг. 3*а*. Развитие пленкообразного материала в пластинчатые кристаллы $C_2SH(A)$. Увеличение 15000*

нец которых представляется в виде ленты, а другой уже закрутился в трубочку.

Сростки этих кристаллов (C—S—H(1)) приобретают войлокообразную структуру [4].

Войлокообразные сростки при дальнейшей изотермической

---

кращенно C — S — H(II)), а низкоосновную разновидность CSH (B) «однооосновным гидросиликатом кальция первого типа» (C — S — H(I)). По внутренней структуре C — S — H(II), по-видимому, стоит ближе к $C_2SH(A)$, а C — S — H(I) к тоберморите. Ниже, при рассмотрении кристаллизационной структуры, когда необходимо будет различать эти морфологические разновидности CSH(B), мы для краткости будем пользоваться их обозначениями по Тэйлору.



Фиг. 3б. Скручивание лентообразного материала (C — S — H(II)) в спиральные трубочки гидросиликата кальция с тоберморитовой структурой (C — S — H(I)). Увеличение 15000*

выдержке агрегируются в пучки, которые уплотняются в тоберморитовый сросток.

При очень длинных выдержках (более 20 часов) тоберморит, по-видимому, может частично переходить также в ксонотлит, однако при этом переходных форм между ними нам найти не удалось.

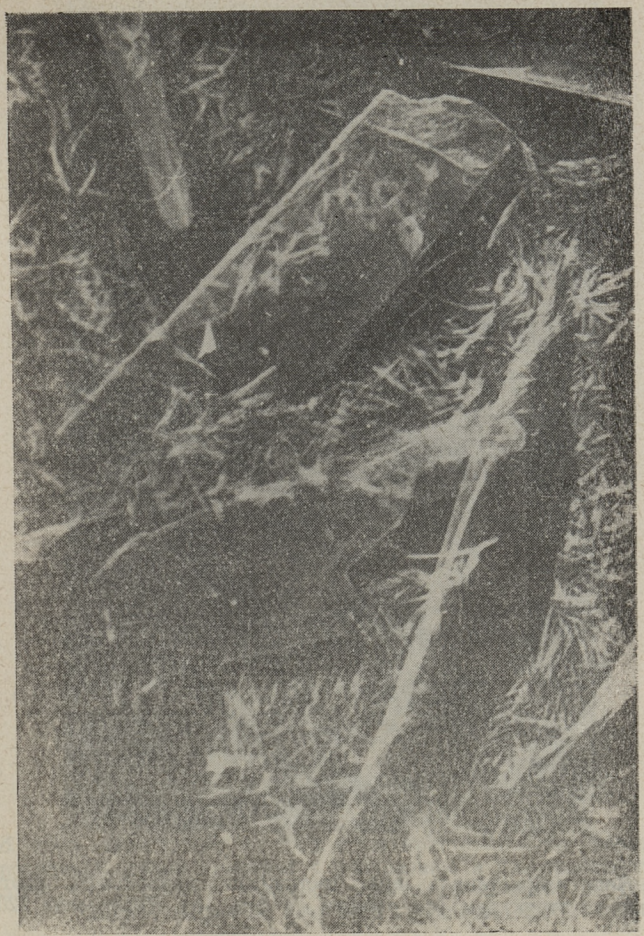
Приведенные опытные данные показывают, что при образовании кристаллов $C_2SH(A)$ нет необходимости в растворении прежде возникших лент C—S—H(II); наоборот, они используются как подложка для нарастания новых слоев. Таким образом кристалл $C_2SH(A)$ можно представить как блок,



Фиг. 4*а*. Структура цементирующего вещества на стадии перехода $C_2SH(A)$ в C — S — H(I). Видно, как пластинчатые кристаллы раздираются на ленты (C — S — H(II)), которые затем скручиваются в трубчатые-волокнистые кристаллы тоберморитового типа (C — S —H(I)). Увеличение 20000*

состоящий из наложенных друг на друга слоев CSH(B). Это предположение согласуется с тем интересным фактом, что когда концентрация извести в растворе снижается до такого предела, что начинается гидролиз $C_2SH(A)$, а C—S—H(II) еще может существовать, то $C_2SH(A)$ как бы раздирается на составные примарные слои CSH(B) (см. фиг. 4*а*).

Если же выросли особенно крупные кристаллы $C_2SH(A)$ и, следовательно, их растворение происходило медленно, то прежде, чем все кристаллы $C_2SH(A)$ успели преобразоваться



Фиг. 4б. Переход $C_2SH(A)$ в низкоосновные гидросиликаты кальция «через раствор». Видны крупные кристаллы $C_2SH(A)$ на стадии разложения и зачатки призматических удлиненных кристаллов (вероятно ксонотлита)

концентрация извести (после израсходования свободной извести) становилась такой, что слои-ленты C—S—H(I) также не могли существовать (CaO менее 0,1 *г/л*). В таких случаях кристаллы $C_2SH(A)$ растворялись целиком, а из новых зачатков вырастали кристаллики ксонотлита (см. фиг. 4б). Однако микрорельеф, который образуют полосы растворения, отчетливо вскрывает слоистую структуру кристаллов $C_2SH(A)$ также и в этом случае.



**Фиг. 5***а*. Зона «зарастания» при достижении наибольшей плотности и прочности структуры (см. график на фиг. 1*а*). Увеличение 12000*

Существование ряда переходных морфологических форм между одними гидросиликатами кальция и отсутствие их между другими, можно объяснить различным механизмом реакции близки, по-видимому, может происходить также тоновным механизмом реакции «через раствор», в тех случаях, когда кристаллическая структура исходной фазы и продукта реакции близки, по-видимому, может происходить также топохимическое превращение.

Полученные нами экспериментальные данные можно объяснить на основании известных теоретических взглядов Х. Ф. В. Тейлора [9] о слоистой структуре гидросиликатов кальция следующим образом.

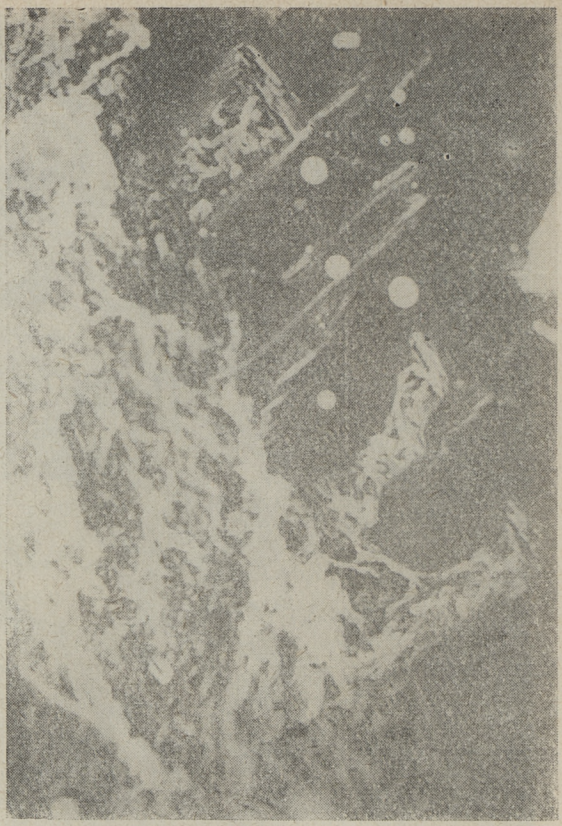


Фиг. 5*б*. Зона «зарастания» на стадии перекристаллизации. Хорошо видно, что перекристаллизация приводит к укрупнению и разобщению отдельных кристаллов, что ухудшает качество кристаллизационной структуры (см. также график на фиг. 1*а*). Увеличение 12000*

Отдельные частицы первично выпавшего гелеобразного $C_2SH_2$ конденсируются с образованием Ca—O—Ca связей в цепи, а затем в слоистую-ленточную структуру, образуя слой $CaO_2$ с прикрепленными к ним ребрами тетраедрами $SiO_4^{4-}$ преимущественно только с одной стороны слоя и гидроксильными группами с другой. Субкристаллические лепестки, толщиной всего 1—3 элементарных ячеек, образуют характерную фольгообразную (ленточную) структуру C—S—H(II).

В дальнейшем, в зависимости от C/S в растворе возможны три направления кристаллизации:

1. При высоком C/S от слоев отсоединяются гидроксиль-



Фиг. 6*а*. Структура цементирующего вещества при повышенной плотности сырца. Видно, что раскол прошел через зерно кварца. Хорошо видно, что растворение кварца происходит неравномерно, с образованием каналов, что в конечном счете приводит к диспергации зерен кварца в процессе автоклавной обработки известково-кремнеземистых смесей. Новообразование представлено гелеобразной массой. Увеличение 20000*

ные группы и присоединяются ионы $Ca^{++}$. Нарастанием таких слоев друг на друга образуются крупные пластины $C_2SH(A)$.

2. При среднем C/S наряду с выделением гидроксильных групп (воды) происходит присоединение ионов $SiO_4^{4-}$ ребрами к слоям. Это и вызывает закручивание слоев в трубочки-спирали, типичные для структуры C—S—H(I). В дальнейшем трубочки срастаются в тоберморитовый сросток.

3. При низком C/S присоединение $SiO_4^{4-}$ к $CaO_2$ слоям



Фиг. 6*б*. При низких удельных поверхностях песка и низких плотностях Снимок получен (как и все последующие) в электронном микроспоке с образуется «ажурная» кристаллизационная структура. Увеличение 20000*

происходит не ребрами, а вершинами тетраедров. При этом закручивания не вызывается и в результате возникают тонкие лучистые кристаллы гиролита. Нарастанием лучей гиролита друг на друга в блоки возникают типичные мечевидные сростки ксонотлита.

Таким образом видно, что тоберморитовый гель не имеет определенной морфологии кристаллов, а основой морфологии кристаллов всех остальных искусственных гидросиликатов кальция являются ксонотлитовые ленты. В зависимости от того, при каких условиях (C/S) происходит срастание ксонотлитовых слоев в трехмерную структуру, образуются в виде

конечного продукта или $C_2SH(A)$, или собственно ксонотлит, или же происходит закручивание слоев в спирали-волокна с образованием гидросиликатов тоберморитовой группы. Поскольку микроморфология кристаллов должна в какой-то мере отражать кристаллическую структуру исследуемых минералов, то, по-видимому, есть основание ожидать, что кристаллическая структура искусственных гидросиликатов кальция развивается также на основании ксонотлитовой сетки (волластонитовой цепочки).

Однако, так как в данной работе не ставилось задачи исследования кристалло-химической структуры отдельных гидросиликатов кальция, то примененная нами методика не позволяет доказать этого последнего вывода прямым образом (работы в этом направлении продолжаются).

Таким образом систематическое исследование морфологии* кристаллов на всем протяжении автоклавной обработки силикатобетонных смесей позволило не только более полно охарактеризовать структуру твердения (см. ниже), но сделать также некоторые предположения о генезисе кристаллических форм искусственных гидросиликатов кальция, что в некоторой степени пролило свет также на механизмы реакций, приводящих к этим превращениям (в условиях, близких к производственным). Как было видно, характерные формы кристалликов различных гидросиликатов кальция (которые известны также по литературным данным) хорошо различимы при электронно-микроскопическом исследовании, поэтому обнаружение их в изучаемых пробах может служить также дополнительным и весьма чувствительным средством идентификации фазового состава цементного камня.

Как видно на сводных графиках (см. фиг. 1), при поднятии температуры прочность образцов сначала не повышается, а затем после образования и коагуляции $C_2SH_2$ резко возрастает. Быстрый рост прочности непрерывно продолжается также на стадии конденсации $C_2SH_2$ в пленки и образование лент C—S—H(II). При этом образцы достигают 30—50% (при других технологических параметрах 20—70%) от их конечной максимальной прочности. По-видимому, на этих стадиях условия не способствуют возникновению фазовых контактов срастания, и кристаллики образуют структуру в основном путем переплетения и возникновения адгезионных контактов (Ван-дер-Ваальсовыми силами). Эти этапы можно

* Примечание. Так как эти исследования проводились при помощи электронного микроскопа, то по существу исследовалась также микроморфология кристалликов, а не только внешний облик кристаллических сростков.

охарактеризовать как этап индукционного периода выкристаллизовывания и этап выкристаллизовывания и коагуляции.

Затем рост прочности резко замедляется (в некоторых случаях было замечено понижение прочности). В большинстве случаев на этом этапе образовались кристаллы $C_2SH(A)$, а при низком значении концентрации извести C—S—H(I). Таким образом в обоих случаях идут интенсивные перестройки в морфологии (структуре) кристаллов, что, по-видимому, препятствует и на этом этапе развитию прочных (фазовых) контактов, несмотря на то, что полного растворения прежних кристаллических фаз не происходит.

Изменение прочности на данном этапе зависит от трех факторов: 1) относительное уменьшение контактов между кристалликами, 2) возникновение кристаллизационного давления, 3) непрерывное увеличение общего количества искусственных минералов. Поскольку последний фактор на этом этапе преобладает, то прочность сырца в большинстве случаев не уменьшается, а на кривой роста прочности образуется перелом — ступень. С точки зрения кристаллизационного твердения этот период представляется как индукционный период кристаллизационного структурообразования.

После индукционного периода структурообразования начинается новое резкое повышение прочности, которое продолжается пока вся свободная известь не прореагирует.

Особенно хорошо выражен этот второй скачек прочности в тех смесях, где на предыдущем периоде возникали кристаллы $C_2SH(A)$. Поскольку $C_2SH(A)$ примерно в 10 раз более растворим, чем CSH(B), то концентрация раствора к началу выпадения в этих смесях CSH(B) сильно пересыщена. Вычисления на основании данных электропроводности показали, что это пересыщение достигает 2,5 раза. Это и обуславливает быстрое увеличение количества кристаллизационных контактов, что и является причиной быстрого роста прочности на этом этапе.

Сначала на этом этапе сохраняются также прежде возникшие кристаллы $C_2SH(A)$, поскольку их разложение происходит значительно медленнее, чем возникновение новых кристалликов CSH(B). Этим вызывается значительное уплотнение структуры, на что указывает снижение эффективного радиуса пористости на этом этапе в 2—5 раз (см. фиг. 1).

Значительное повышение прочности и уплотнение структуры дает основание предположить, что на этом периоде образуются прочные фазовые контакты между кристаллами. На такое непосредственное срастание кристаллов указывает

также электронно-микроскопическое исследование образцов (см. фиг. 5*а*).

Заметим, что в производственных условиях автоклавная обработка на данном этапе развития структуры цементного камня обычно прекращается, в связи с чем в готовой продукции обнаруживаются как одноосновные, так и двухосновные гидросиликаты кальция.

Если же продолжать автоклавирование, то в отсутствии свободной извести происходит медленный переход более высокоосновных фаз в менее основные в соответствии со схемами, приведенными выше.

Некоторый медленный рост прочности (и уменьшение эффективного радиуса пористости) продолжается и после окончания свободной извести. В это время не происходит резких изменений в фазовом составе, поэтому этот рост прочности вероятно объясняется упрочнением контактов между кристалликами («обрастанием»). Таким образом прочность образцов достигает максимума и синхронно с этим эффективный радиус пористости минимального значения.

При продолжении этого периода, как видно на сводных графиках (см. фиг. 1), эффективный радиус пористости начинает медленно возрастать, а прочность образцов медленно падать. Фазовый состав гидросиликатов кальция характеризуется в основном минералами тоберморитовой группы или ксонотлитом (в смесях, где $C_2SH(A)$ не образовался). Электронно-микроскопическое исследование показало, что кристаллики увеличиваются в размерах и как бы разобщаются (см. фиг. 6*б*). Все эти данные указывают, что на этой стадии преобладают процессы перекристализации, которыми и можно объяснить ухудшение качества структуры цементного камня.

Таким образом видим, что при твердении силикатного бетона, как и при твердении мономинеральных вяжущих веществ, вполне отчетливо выделяются 5 периодов структурообразования: 1) индукционный период выкристаллизовывания, 2) период выкристаллизовывания и коагуляции, 3) индукционный период кристаллизационного структурообразования, 4) период кристаллизационного структурообразования до возникновения наиболее прочной структуры, 5) стадия кристаллизационного структурообразования с преобладанием явлений перекристаллизации.

Однако в отличие от моно-минеральных вяжущих, в данном случае некоторые периоды осложняются изменением фазового состава вяжущего вещества и связанными с этим изменениями в морфологии кристаллов. Поэтому в силикат-

ном бетоне, в зависимости от технологических параметров, продолжительность отдельных периодов кристаллизационного структурообразования и фазовый состав связующего вещества на этих периодах могут отличаться (см. фиг. 1).

## Выводы

1. Экспериментально доказано, что при твердении силикатного бетона: 1) происходит растворение компонентов и образование мелкокристаллического (коллоидных размеров) осадка в жидкой фазе; 2) в коллоидном осадке гидросиликатов кальция происходят коагуляционные явления; 3) коагуляционная структура развивается в кристаллизационную.

2. Исследование генезиса искусственных минералов микроморфологическим анализом показывает, что на некоторых этапах изменение фазового состава происходит топохимическим путем.

3. Изменение фазового состава происходит в несколько этапов по направлению развития гелевидной фазы в гидросиликаты кальция с более совершенной структурой; при этом основность гидросиликатов кальция может понижаться или повышаться в зависимости от условий (C/S в растворе). При повышенной концентрации извести стабильной фазой является $C_2SH(A)$, а при пониженной $C_6S_6H$ (ксонотлит).

4. Твердение — кристаллизационное структурообразование силикатного бетона — разделяется на 5 периодов: 1) индукционный период выкристаллизовывания, на котором прочность бетона не повышается; 2) период выкристаллизовывания и коагуляции, на котором прочность скачкообразно повышается и в среднем достигает 30—50% от максимальной; 3) индукционный период кристаллизационного структурообразования, в течение которого прочность практически не изменяется; 4) период кристаллизационного структурообразования до возникновения наиболее прочной структуры, в котором происходит образование фазовых контактов срастания и их упрочнение; 5) конечная стадия кристаллизационного структурообразования с преобладанием явлений перекристаллизации, на которой происходит непрерывное снижение прочности бетона.

5. Подбором соответствующих технологических параметров (применением добавок) можно влиять на состав и кристаллизационную структуру, а также продолжительность отдельных этапов кристаллизационного структурообразования, связующего вещества автоклавного силикатного бетона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика. Серия IV, № 39, 40. Изд. «Знание», М. 1958.
2. Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности. Тр. совещ. по химии и технол. цемента 1961 г. Госстройиздат, М. 1962.
3. Г. Грюнер, Х. Лаагус, А. Ряни, П. Грюнер. О методах исследования кинетики фазовых превращений при автоклавной обработке известково-кремнеземистых смесей. Сборник тр. НИПИСиликатобетона № 1. Таллин 1967.
4. Г. Грюнер, Х. Лаагус, А. Ряни, П. Грюнер. О методах исследования кинетики фазовых превращений при автоклавной обработке известково-кремнеземистых смесей II. Сборник тр. НИПИСиликатобетона № 2, 1967.
5. У. Пальм, Г. Грюнер. Исследование электропроводности растворов $Ca(OH)_2$ и $SiO_2$ при повышенных температурах. Ученые записки Тартуского гос. университета. Труды по химии IV, вып. 219, 1968.
6. Г. Грюнер, У. Пальм. Экспериментальное исследование кристаллизационного твердения цементного камня автоклавного силикатного бетона. Ученые записки Тартуского гос. университета. Труды по химии IV, вып. 219, 1968.
7. G. O. Assarson. J. Phys. Chem. 62(2), 1958.
8. G. O. Assarson. Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cement Washington, 1962.
9. H. F. W. Taylor. The Chemistry of Cements. Academic Press, London—New-York, 1964. I—II.

*J. Butt, L. Schmidt, G. Grüner*

## On the Structure of Petrification of Calcium-Hydrosilicates in Silicate-Concrete

### Summary

In this article the authors try to give on the ground of date of their experiments a review dealing with the structure of petrification of the cementing new formations of autoclaved lime-sand materials under conditions close to those involved in the production of silicate-concrete.

Electro-conductometric methods were employed in the study of the transformation, taking place in the liquid phase; the composition of the solid phases was investigated using differential-thermographic and roentgen-phase methods of analysis.

The morphology of the crystals of artificial minerals being built up was studied in the electron microscope by the replic method.

The total crystalization structure was determined with the method of the rate of capillary water-absorption.

The date of the complex investigations are used to explain the transformation of the phase composition of the binding agent, the course of development of the morphology of crystals and the total crystal structure in the lime-sand materials during the whole process in the autoclave.

The data obtained confirm in general lines the viewpoints of G. O. Assarson concerning the influence of the concentration of the solution on the composition of the developing artifical minerals, and the opinions of H.F.W. Taylor's school on the development of the morphological forms of artifical hydrosilicates.

It has transpired that at the side of the composition of the solution an influence upon the building up of one or another artificial mineral has in a large measure the duration of the respective stationary situation.

The petrification of the raw product represents a typical process of condensation and crystallization with all the characteristic stages of the development of the structure.

Corresponding to the stages of the development of the crystal structure the strength of the test specimen increases degree by degree.

At the same time analogical stages can develop at different rate, depending upon the phase composition of the hydrogen silicates and the number of the corresponding phase transitions.

## СОДЕРЖАНИЕ


1. В. Х. Кикас, Э. Э. Когерманн. Системы золоулавливания Прибалтийской ГРЭС и получаемые на ней виды золы . . . . 3
2. В. Х. Кикас, Э. Э. Когерманн, А. Г. Собченко. О факторах, влияющих на свойства летучей золы . . . . . 15
3. В. Х. Кикас, А. А. Хайн, Х. Я. Рейспере. Физико-химические показатели и вяжущие свойства фракций летучей золы сланца-кукерсита . . . . . 29
4. В. Х. Кикас, Э. Ю. Пиксарв. О гидратации мельчайших фракций летучей золы сланца-кукерсита . . . . . 49
5. В. Х. Кикас, А. А. Хайн, И. А. Лаул, В. Р. Соонике. Влияние добавки портландцементного клинкера на кукермиты, изготовленные на базе летучей золы сланца-кукерсита . . . . . 69
6. А. А. Хайн, В. Х. Кикас. Физические показатели и вяжущие свойства мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита . . 89
7. В. Х. Кикас, И. А. Лаул, А. А. Хайн. Кинетика твердения и расширение кукермитных и кукермит-цементных растворов . . . 103
8. В. Х. Кикас, А. А. Хайн, И. А. Лаул. Свойства кукермитов, изготовленных на базе мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита . . . . . 117
9. В. Х. Кикас, И. А. Лаул, А. А. Хайн. Кинетика твердения кукермитов и кукермит-цементов в зависимости от температуры . 131
10. И. А. Лаул, В. Х. Кикас. Переменное увлажнение и высыхание растворов, изготовленных из сланцезольных вяжущих . . . 147
11. В. Х. Кикас, В. Р. Соонике. Свойства цементов, изготовленных с добавкой мелкой части летучей золы различного состава . 163
12. В. Х. Кикас, Э. Ю. Пиксарв, В. Р. Соонике. Технология производства сланцезольного портландцемента на заводе «Пунане Кунда . . . . . 179
13. Р. Э. Отсман, В. Х. Кикас. Бетоны на сланцезольном портландцементе . . . . . 191
14. Г. С. Рояк, В. Х. Кикас, К. А. Оясте, А. А. Хайн. О стойкости портландцементных растворов, изготовленных на базе реакционноспособного заполнителя . . . . . 205
15. В. Х. Кикас, К. А. Оясте, Г. С. Рояк. О возможностях использования карбонатных пород прибалтийских месторождений в качестве заполнителя в сланцезольно-портландцементных растворах 221
16. С. А. Докелин, В. Х. Кикас. Экономические исследования по сланцезольным вяжущим . . . . . 235
17. Ю. М. Бутт, Л. Л. Шмидт, Г. Ф. Грюнер. О структуре твердения гидросиликатов кальция в силикатном бетоне . . . . . 247


Eesti NSV Teaduste Akadeemia

СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ
ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА IV
Таллинский политехнический институт
Редактор А. Хайн
Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 17 VII 1968. Подписано к печати 13 XII 1968. Бумага 60×90/16. Печатных листов 17,0+прил. Учетно-издательских листов 14,75. Тираж 500. МВ-11112. Заказ № 2496. Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк, 40/42. Цена 1 руб. 47 коп.

Цена 1 руб. 47 коп.