Ep.6.7
434

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 434

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЗОЛ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита

VIII

ТАЛЛИН 1977

Ep.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 434 1977

УДК 666

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЗОЛ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Сборник трудов по изучению
золы сланца-кукерсита

VIII

Таллин 1977

666

Содержание

I. Э.Ю. Пиксарв, В.Х.Кикас, В.Э.Нурм. Влияние растворимых щелочных соединений на прочностные свойства песчаных бетонов. 3

2. С.И. Грабко, Э.Ю. Пиксарв. Портландцементы с добавками мелкой части золы из установки по энерготехнологической переработке сланца УТТ-500. . . . . I5

3. И.А. Лаул, М.Г. Розенберг. Влияние тонкости помола на активность кукермит-цемента с микронаполнителями. 27

4. Л.В. Раадо, Э.Ю. Пиксарв. Сравнительная коррозионная стойкость пропаренных цементов в сульфатных растворах. 35

5. А.А.Хайн, В.Х. Кикас. Зависимость морозостойкости бетона на сланцезольном портландцементе от состава цемента. 43

x x x

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 434
ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЗОЛ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ
Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита УШ
Редактор Х.Иоон. Техн. редактор В.Ранник
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 17 июня 1977 г.
Подписано к печати 07 дек. 1977 г. Бумага 60x90/16
Печ. л. 3,25 + 0,25 прилож. Уч.-изд. л. 2,8
Тираж 300. МВ-06307
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Заказ № 1152

Цена 42 коп.

© Таллин, ТПИ, 1977

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 434 1977

УДК 666.942:666.9.015.42

Э.Ю.Пиксарв, В.Х.Кикас, В.Э.Нурм

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМЫХ ЩЕЛОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕСЧАНЫХ БЕТОНОВ

В настоящей статье приводятся результаты исследования зависимости прочности песчаных бетонов, твердевших при разных температурах, от содержания в цементе щелочных хлоридов и сульфатов. В промышленных портландцементах содержание щелочных сульфатов в пересчете на K_2O может доходить до 2–4%, что зависит от содержания K_2O и SO_3 в сырье и в топливе, а также от степени возврата осаждающейся в электрофильтрах пыли во вращающуюся печь.

В исследовании использовался клинкер Белгородского цементного завода, из которого изготовлялись портландцементы с разным содержанием SO_3 и K_2O, что обеспечивалось добавлением гипса, KCl и K_2SO_4. Удельная поверхность изготовленных портландцементов находилась в пределах 2850 – 3000 $см^2/г$.

В соответствии с методикой ГОСТа 310–60, из смеси 1:3 (цемент:вольский песок) с В/Ц = 0,40 изготовлялись образцы размерами 4х4х16 см, которые твердели в нормальных условиях и при пропаривании при 60, 80 и 95°С в режиме 3+3+6+2 часа. Дальнейшее твердение протекало при 20°С в воде. Определялись прочностные показатели песчаного бетона в возрасте 1, 28, 180 и 360 суток.

1. Влияние добавки KCl на прочность песчаного бетона.

В таблице 1 представлены данные о влиянии добавки KCl на прочность пропаренного при 80°С песчаного бетона. Как следует из приведенных в таблице данных, прочность такого бетона при последующем твердении в воде не зависит от содержания KCl в цементе. Таким образом, присутствие в це-

Таблица I

Влияние содержания хлористого калия на прочность пропаренного при 80°С песчаного бетона

Состав цемента	Содержание в цементе, %		Прочность при сжатии кгс/см²				Прочность при изгибе кгс/см²			
			образцы твердели в воде, дней							
	SO_3	K_2O	после пропар.	28	I80	360	после пропар.	28	I80	360
Клинкер + гипс	3,5	0,26	350	5I5		697	59	65	75	79
Клинкер+гипс+0,5% KCl	3,5	0,58	342	5I3	622	676	57	66	80	80
Клинкер+гипс+I,0% KCl	3,5	0,90	346	5I7	603	647	54	64	77	77
Клинкер+гипс+I,5% KCl	3,5	I,2I	345	485	6I2	630	56	67	75	79
Клинкер+гипс+2,0% KCl	3,5	I,52	364	505	602	640	57	66	72	75
Клинкер+гипс+3,0% KCl	3,5	2,I7	380	500		7I0	58	68		75
Клинкер+гипс+4,0% KCl	3,5	2,8I	38I	506		690	58	69		76

Таблица 2

Зависимость прочности от содержания SO_3 в цементе и температуры твердения

Вид твердения	Содержание в цементе, %		Прочность при сжатии кгс/см²				Прочность при изгибе кгс/см²			
			образцы твердели в воде, дней							
	K_2O	SO_3	1	28	180	360	1	28	180	360
Нормальное твердение	1,5	2,5	164	395	460	520	39	74	80	82
Нормальное твердение	1,5	3,5	172	410	516	560	37	76	81	84
Нормальное твердение	1,5	4,5	169	443	529	591	30	77	81	84
Пропаривание при 60°С	1,5	2,5	225	352	424	473	42	65	72	73
Пропаривание при 60°С	1,5	3,5	297	427	513	557	54	68	76	76
Пропаривание при 60°С	1,5	4,5	331	465	590	615	55	70	78	78
Пропаривание при 80°С	1,5	2,5	331	407	493	500	48	57	63	49
Пропаривание при 80°С	1,5	3,5	375	455	409[x]	424	56	53	35	46
Пропаривание при 80°С	1,5	4,5	362	465	500	530	55	52	54	57
Пропаривание при 95°С	1,5	2,5	336	406	372[x]	413	54	61	35	42
Пропаривание при 95°С	1,5	3,5	360	423	349[x]	377	58	59	28	38
Пропаривание при 95°С	1,5	4,5	356	446	400[x]	432	55	60	38	42

[x] Образцы имели трещины

менте K_2O не вызывает понижения прочности и коррозии песчаного бетона.

2. Влияние дозировки SO_3 на прочность песчаного бетона.

В таблице 2 приводятся данные о прочности песчаного бетона в зависимости от температуры твердения и содержания SO_3 в цементе. Содержание K_2O в использованном цементе было постоянным – I,5%. Из данных таблицы видно, что с увеличением дозировки SO_3 в цементе прочность бетона, твердевшего в нормальных условиях, а также прочность пропаренного при 60^0C бетона сразу после пропаривания и после хранения в течение I года в воде, возрастает. Если же пропаривание проводилось при более высоких температурах, то повышение прочности отмечалось только сразу после пропаривания и после 28 суток хранения песчаного бетона в воде. При более же длительных сроках твердения показатели прочности при сжатии и при изгибе резко понижаются и образуются трещины, что свидетельствует о возникновении коррозии.

Судя по данным табл. 2, прочность при сжатии и при изгибе образцов с признаками коррозии, по-видимому, не зависит от содержания SO_3 в цементе, SO_3 не может быть причиной коррозии. В других случаях повышение содержания SO_3 от 2,5 до 4,5% лишь повышает прочностные показатели песчаного бетона.

3. Влияние добавки K_2SO_4 на прочность песчаного бетона.

На рис. I графически представлена зависимость прочности при сжатии песчаного бетона от содержания K_2SO_4 в цементе. Как видно из рисунка, прочность образцов в возрасте I день, твердевших в нормальных условиях, при увеличении содержания K_2SO_4 в цементе до I,5-2% (K_2O) возрастает, а затем понижается. В более поздние сроки твердения отмечается постоянное снижение прочности при увеличении содержания сульфата калия в цементе. У пропаренных образцов также, независимо от температуры пропаривания, прочность бетона в первые сутки с увеличением содержания K_2O в цементе до I,5% возрастает, а затем резко снижается. У образцов, твердевших до 28 суток, прочность при сжатии с ростом содержания сульфата калия в цементе понижается; лишь

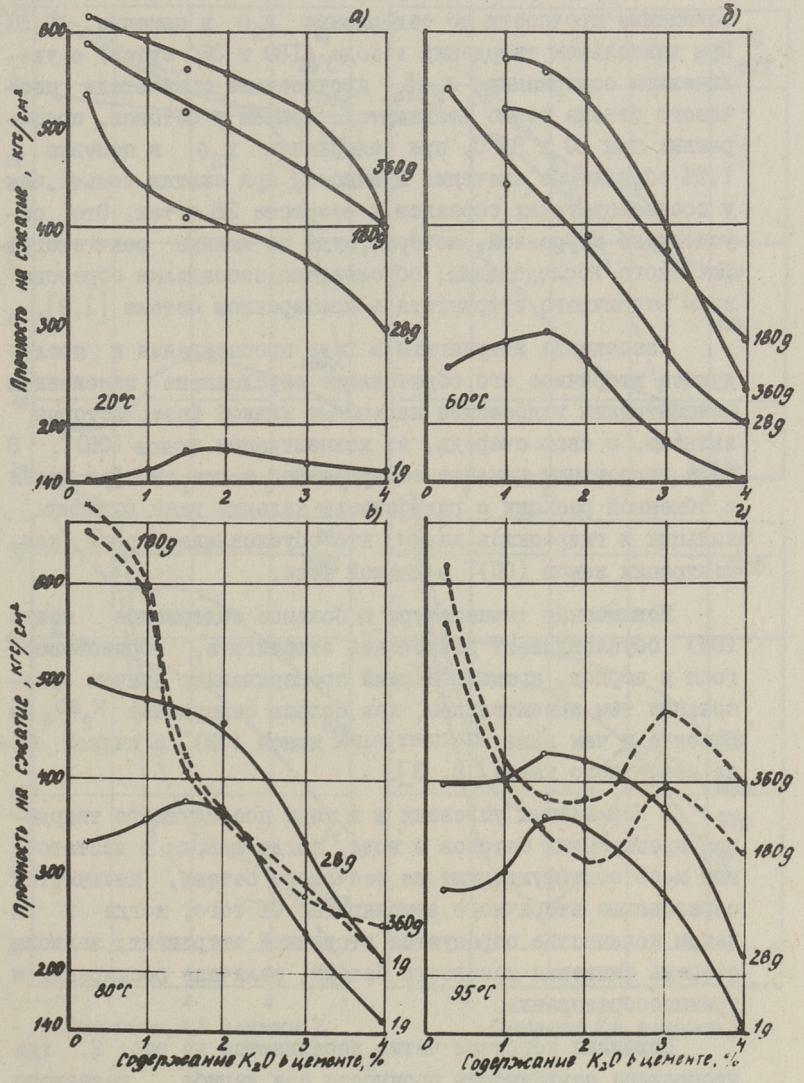


Рис. 1. Зависимость прочности при сжатии песчаного бетона при твердении в воде от содержания K_2SO_4 (K_2O %) в портландцементе. а – нормальное твердение, б – пропаривание при 60 °С, в – пропаривание при 80 °С, д – пропаривание при 95 °С.

у пропаренных при 95°С образцов можно отметить небольшое повышение прочности до содержания K_2O в цементе I,5%. При длительном твердении в воде (I80 и 360 суток) с увеличением содержания K_2SO_4 прочностные показатели песчаного бетона резко понижаются. Причем у бетонов, пропаренных при 80 и 95°С, при содержании K_2O в цементе I,5% абсолютные значения прочности при сжатии меньше, чем у соответствующих образцов в возрасте 28 суток. Это обусловлено коррозией, которая, судя по данным рентгенографического исследования, обусловлена запоздалым образованием вторичного эттрингита в пропаренном бетоне [I,2].

Разложение эттрингита в ходе пропаривания и последующее вторичное его образование обусловлено изменением концентрации гидроокиси кальция в жидкой фазе, которая зависит, в свою очередь, от концентрации ионов $(OH)^-$. В ходе гидратации цемента содержащийся в нем сульфат калия в обменной реакции с гидроокисью кальция дает сульфат кальция и гидроокись калия, что обусловливает рост концентрации ионов $(OH)^-$ в жидкой фазе.

Повышенная температура и большое содержание ионов $(OH)^-$ обусловливают разложение эттрингита, образовавшегося в период, предшествующий пропариванию, причем разложение тем значительнее, чем больше содержание K_2SO_4 в цементе и чем выше концентрация ионов $(OH)^-$ в жидкой фазе цементного камня [2, 3].

В нормальных условиях и в ходе последующего твердения пропаренных бетонов в воде, когда щелочи в достаточной мере отдиффундируют из песчаного бетона, начинается образование вторичного эттрингита. От того, когда и в каком количестве образуется вторичный эттрингит, зависит степень снижения прочности бетона, величина расширения и трещинообразование.

Признаки коррозии четко проявляются на рис. 2, где изображена зависимость прочности при изгибе песчаного бетона от содержания K_2SO_4 (K_2O%) в цементе. Ввиду того, что прочность при изгибе особенно чувствительна к образующимся в образцах трещинам, ее резкое понижение указывает на начало коррозии.

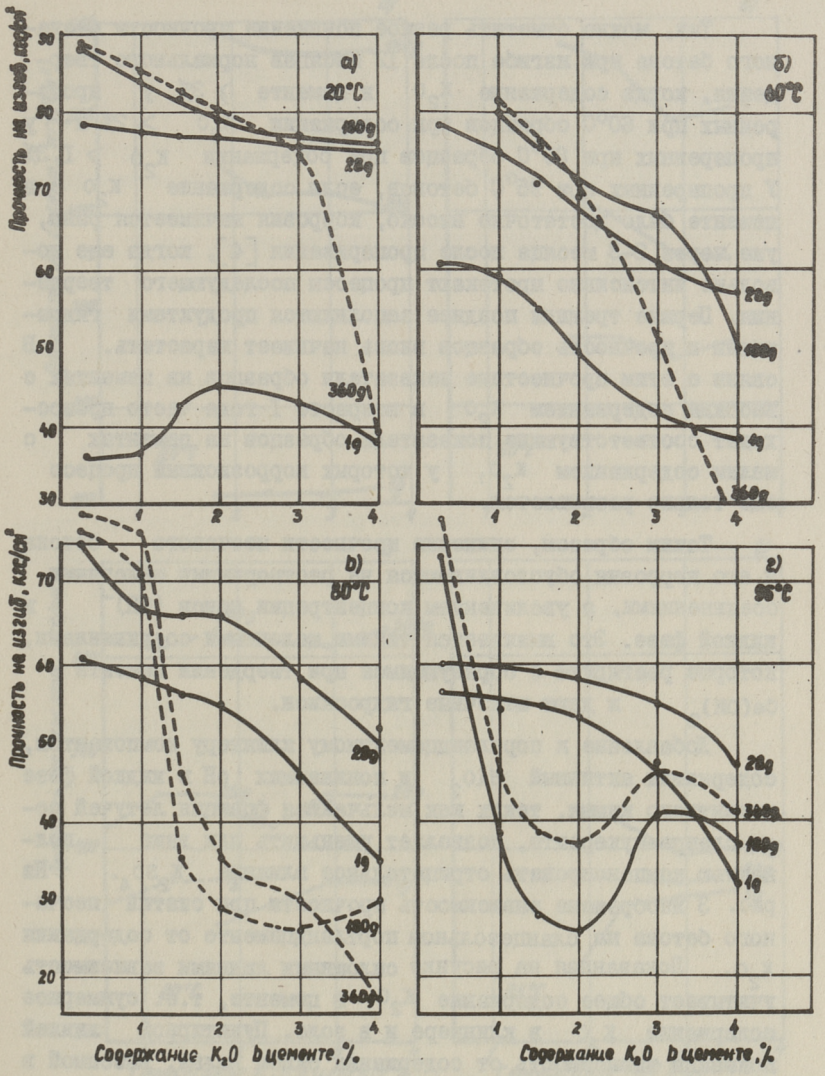


Рис. 2. Зависимость прочности при изгибе песчаного бетона при твердении в воде от содержания K_2SO_4 (K_2O %) в портландцементе. а –нормальное твердение, б – пропаривание при 60 °С, в – пропаривание при 80 °С, д – пропаривание при 95 °С.

Так, можно отметить резкое понижение прочности песчаного бетона при изгибе после 12 месяцев нормального твердения, когда содержание K_2O в цементе $\geqslant 3\%$, у пропаренных при 60°С образцов при содержании K_2O $\geqslant 2\%$ и у пропаренных при 80°С образцов при содержании K_2O $> 1{,}3\%$. У пропаренных при 95°С бетонов, если содержание K_2O в цементе было достаточно высоко, коррозия начинается рано, уже через 2–3 месяца после пропаривания [4], когда еще довольно интенсивно протекают процессы последующего твердения. Первые трещины позднее заполняются продуктами гидратации и прочность образцов вновь начинает нарастать. В связи с этим прочностные показатели образцов на цементах с высоким содержанием K_2O в возрасте 1 года часто превосходят соответствующие показатели образцов на цементах с малым содержанием K_2O, у которых коррозионный процесс еще только развивается.

Таким образом, снижение прочности песчаного бетона и его коррозия обусловливаются не растворимыми щелочными соединениями, а увеличением концентрации ионов $(OH)^-$ в жидкой фазе. Это вызывается такими щелочными соединениями, которые реагируют с образующимся при твердении цемента $Ca(OH)_2$ и дают щелочные гидроокиси.

Добавление к портландцементному клинкеру компонентов, содержащих активный SiO_2 и понижающих pH в жидкой фазе цементного камня, таких как мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита, позволяет уменьшить или даже полностью компенсировать отрицательное влияние K_2SO_4. На рис. 3 изображена зависимость прочности при сжатии песчаного бетона на сланцезольном портландцементе от содержания K_2O. Показанная на рисунке сплошными линиями зависимость учитывает общее содержание K_2O в цементе, т.е. суммарное содержание K_2O в клинкере и в золе. Пунктирной линией показана зависимость от содержания окиси калия, вносимой в цемент содержащимся в клинкере сульфатом калия. Как видно из рисунка, независимо от температуры твердения бетона, увеличение содержания K_2O в цементе не вызывает в течение 1 года существенного понижения прочности песчаного бетона при сжатии.

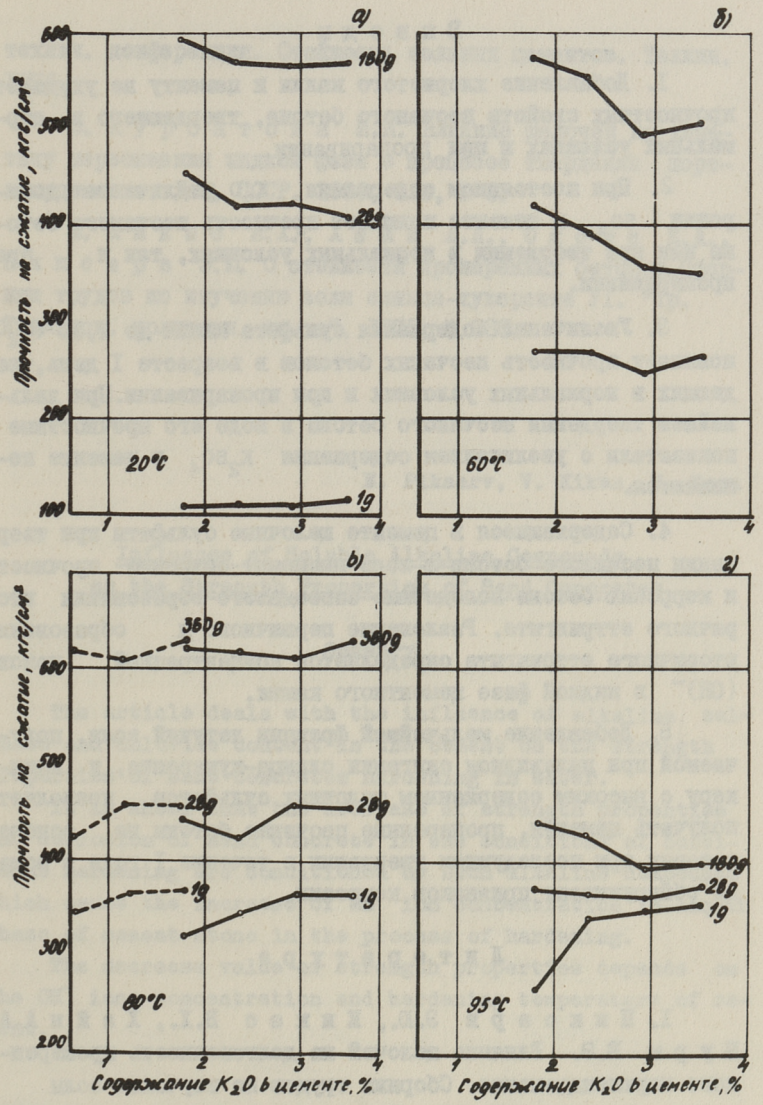


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии песчаного бетона на сланцезольном портландцементе при твердении в воде от содержания K_2O в цементе. а – нормальное твердение, б – пропаривание при 60 °С, в – пропаривание при 80 °С, д – пропаривание при 95 °С.

_____ общее содержание K_2O,

– – – – общее содержание K_2O из K_2SO_4.

Выводы

I. Добавление хлористого калия к цементу не ухудшает прочностных свойств песчаного бетона, твердеющего в нормальных условиях и при пропаривании.

2. При постоянном содержании K_2O увеличение дозировки SO_3 в цементе повышает прочность песчаного бетона как при твердении в нормальных условиях, так и при пропаривании.

3. Увеличение содержания сульфата калия до I,5% (K_2O) повышает прочность песчаных бетонов в возрасте I день, твердеющих в нормальных условиях и при пропаривании. При дальнейшем твердении песчаного бетона в воде его прочностные показатели с увеличением содержания K_2SO_4 в цементе понижаются.

4. Содержащиеся в цементе щелочные сульфаты при твердении песчаного бетона в воде вызывают снижение прочности и коррозию бетона вследствие запоздалого образования вторичного эттрингита. Разложение первичного и образование вторичного эттрингита определяется концентрацией ионов $(OH)^-$ в жидкой фазе цементного камня.

5. Добавление мельчайшей фракции летучей золы, получаемой при пылевидном сжигании сланца-кукерсита, к клинкеру с высоким содержанием щелочных сульфатов позволяет получать цементы, пропаренные песчаные бетоны на основе которых при последующем твердении в течение I года в воде не обнаруживают признаков коррозии.

Литература

I. Пиксарв Э.Ю., Кикас В.Х., Хайн А.А., Нурм В.Э. Влияние щелочей на долговечность пропаренного портландцемента. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита УП. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 388.

2. Пиксарв Э.Ю., Нурм В.Э., Хайн А.А. Влияние содержания щелочных сульфатов на свойства пропаренного портландцементного бетона. Тезисы докладов научно-

технич. конференции. Стойкость зольных цементов. Таллин, 1976.

3. Курбатова И.И. Влияние щелочей на кинетику пересыщения жидкой фазы в процессе твердения портландцемента. Дан, СССР, 1968, 183, № 6.

4. Кикас В.Х., Хайн А.А., Ойсте К.А., Пиксарв Э.Ю. О стойкости пропаренных бетонов. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита УІ. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 335.

E. Piksarv, V. Kikas, V. Nurm

Influence of Soluble Alkaline Compounds on the Strength Properties of Sand Concretes

Summary

The article deals with the influence of alkaline sulphate and chloride content in the cement on the strength properties of sand concretes hardening in water.

It is shown that the decrease of strength properties and corrosion of sand concrete in the conditions of continuous hardening are conditioned by such alkaline compounds which cause the increase of OH^- ion concentration in liquid phase of cement stone in the process of hardening.

The decrease value of strength properties depends on the OH^- ions concentration and hardening temperature of cement.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 434 1977

УДК 666.944.21

С.И.Грабко, Э.Ю.Пиксарв

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКАМИ МЕЛКОЙ ЧАСТИ ЗОЛЫ ИЗ УСТАНОВКИ ПО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СЛАНЦА УТТ-500

В настоящее время на Эстонской ГРЭС начато строительство установки по энерготехнологической переработке горючего сланца УТТ-3000. В дальнейшем Эстонскую и Прибалтийскую ГРЭС планируется полностью перевести на жидкое топливо, получаемое в таких установках.

При энерготехнологической переработке сланца выход золы в сравнении с пылевидным его сжиганием увеличивается примерно на 10%. В этих условиях большую актуальность приобретает вопрос установления путей утилизации такой золы, что обусловлено как необходимостью комплексного использования природного сырья, так и недопустимостью загрязнения окружающей среды промышленными отходами.

С учетом большой эффективности использования летучей золы от пылевидного сжигания сланца и особенно ее мельчайшей фракции в производстве сланцезольных цементов, в данном исследовании было решено оценить возможность использования для той же цели золы от энерготехнологической переработки сланца. При этом использовалась зола опытной установки УТТ-500,

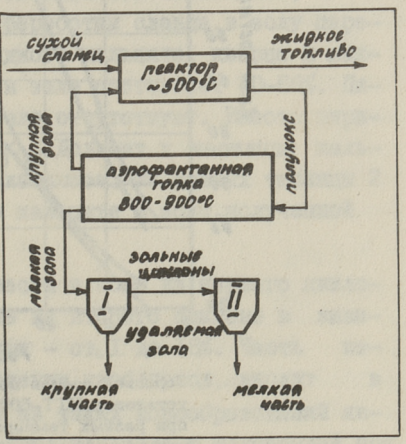


Рис. 1. Схема установки по энерготехнологической переработке сланца.

перерабатывающей по 500 тонн сланца в сутки. Можно предполагать, что зола из строящихся более крупных установок будет аналогична рассматриваемой.

Схема установки по энерготехнологической переработке сланца приводится на рис. I. По данным И.А.Алиева [I], в первых зольных циклонах установки УТТ-500 осаждается ~80% образующейся золы и ее удельная поверхность составляет S = = 2000-4500 $см^2/г$,. а во вторых циклонах ~20% золы с S = = 8000-II000 $см^2/г$. Столь высокая удельная поверхность в значительной мере обусловлена пористой структурой зольных частиц и присутствием кокса.

Важнейшим фактором, предопределяющим фазовый состав, а следовательно, и вяжущие свойства образующейся золы, является температура в аэрофонтанной топке. Поэтому при от-

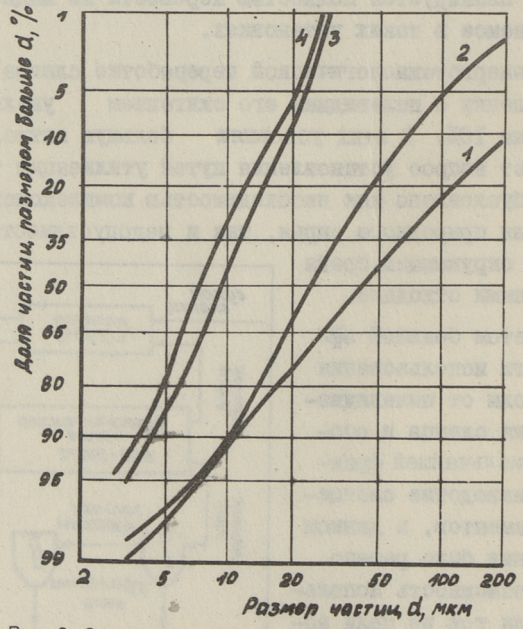


Рис. 2. Зерновой состав проб золы из установки УТТ-500, полученных при разных температурах в аэрофонтанной топке:
1 - зола из I циклона, t = 830 °С,
2 - зола из I циклона, t = 900 °С,
3 - зола из П циклона, t = 820 °С,
4 - зола из П циклона, t = 870 °С.

боре зол стремились к тому, чтобы этот фактор менялся в широких пределах. Использованные в исследовании золы были получены при температурах в аэрофонтанной топке от 820 до 900°С.

Зерновой состав полученных проб золы определялся на центробежном воздушном сепараторе "Бако" и ситовым анализом (30 мкм и более). По данным выполненного анализа средний размер частиц золы из I циклона находился в пределах 24–42 мкм (3 пробы), а золы из II циклона – 7–9 мкм (4 пробы). Зерновой состав четырех наиболее различающихся по этой характеристике проб золы приведен на рис. 2.

По данным рентгеноструктурного анализа, неорганическая часть исходного сланца содержит следующие минералы: кальцит $CaCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, кварц SiO_2, микроклин $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, пирит FeS_2 и гидрослюду типа иллита [2].

Результаты определения химического состава пяти проб золы приведены в таблице I. Фазовый состав этих зол приводится в таблице 2. В этой таблице к обожженной глинистой части отнесена сумма растворимых в 3%-ном растворе HCl

SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в ходе энерготехнологической переработки сланца в золу переходит значительная часть исходного кальцита, кварца и микроклина. Их общее содержание в золе составляет 40–59%. Пирит, доломит и гидрослюда в золе отсутствуют. Вместо пирита в золе обнаруживается Fe_3O_4. Доломит и частично кальцит в аэрофонтанной топке разлагаются. Из данных таблицы 2 видно, что степень разложения кальцита в золе, полученной при 900°С, более значительна.

Содержание свободной извести в золе из первого циклона составляет 17–22%, а в золе из второго циклона в зависимости от температуры сжигания – от I до 18%. Часть извести, выделяющейся при разложении карбонатов, входит в состав новообразований. Одним из таких новообразований является β-$2CaO \cdot SiO_2$, содержание которого в полученной при 900°С золе составляет 7–8%, а в золе, полученной при 820–830 °С – 5–6%.

Таблица I

Химический состав проб золы из установки УТТ-500

Наименование окисла	Температура в а/ф топке, °С				
	900		830		820
	Зольный циклон				
	I	II	I	II	II
	Содержание, %				
	Растворяется в 3%-ном растворе HCl				
SiO_2	7,49	9,44	5,63	6,78	7,34
Al_2O_3	3,7I	4,76	2,85	5,06	4,95
Fe_2O_3	3,84	4,I4	4,I6	3,64	3,38
CaO	47,I0	44,30	47,50	26,80	28,90
MgO	2,38	2,00	2,72	2,I2	I,96
SO_3	0,60	0,55	0,62	0,55	0,40
CO_2	8,60	8,I0	I3,30	9,04	II,48
S	2,65	2,95	3,22	2,70	2,93
	Не растворяется в 3%-ном растворе HCl				
SiO_2	I6,27	I5,4I	I4,30	28,5I	25,I4
Al_2O_3	2,07	4,55	I,88	5,I3	4,07
Fe_2O_3	I,09	0,32	0,33	I,92	I,76
CaO	0,55	0,48	0,33	0,43	0,35
MgO	0,I2	0,2I	0,I2	0,22	0,I4
K_2O общ	I,92	2,34	I,44	3,75	3,60
Na_2O общ	0,06	0,I8	0,I4	0,I5	0,26

Зола из установки по энерготехнологической переработке сланца содержит преимущественно сульфидную серу (2,6 - 3,2%), которая по данным рентгеноструктурного анализа представлена ольдгамитом CaS. В золе содержится также небольшое количество ангидрита $CaSO_4$, образующегося в результате постепенного окисления CaS кислородом воздуха.

Таблица 2

Фазовый состав проб золы из установки УТТ-500

Фаза золы	Температура в а/ф топке, °С				
	900		830		820
	Зольный циклон				
	I	II	I	II	II
	Содержание, %				
Кварц и микроклин	20,3	22,5	I7,8	37,5	33,I
Обожженная глинистая часть	I5,0	I8,3	I2,6	I5,5	I5,7
$CaCO_3$	I9,6	I8,4	30,2	20,6	26,I
$CaO_{своб}$	2I,9	I7,8	I7,2	2,8	0,9
β-$2CaO \cdot SiO_2$	6,7	8,2	6,0	4,9	4,9
CaS	6,0	6,6	7,2	6,I	6,6
$CaSO_4$	I,0	0,9	I,I	0,9	0,7
Fe_3O_4 и др. фазы	8,5	7,I	6,4	8,7	9,2
кокс	I,0	0,2	I,5	3,0	2,8

Из новообразований, по данным рентгеноструктурного анализа, в золе присутствует также неидентифицированная фаза с межплоскостным расстоянием I2,2 Å. Исходя из близости последнего к положению сильной линии содержащейся в исходном сланце гидрослюды (I0,0 Å), можно предположить, что эта фаза возникла в результате разложения гидрослюды и представляет собой аморфизованный материал, сохранивший слоистую структуру.

Из данных зернового, химического и рентгеноструктурного анализа следует, что в качестве пуццолановой добавки к портландцементу больше подходит мелкая часть золы из установки УТТ-500, осаждаемая во II циклоне, которая в большем количестве содержит мелкодисперсный кремнезем и обожженную глинистую часть. Поэтому в первую очередь изучалось влияние добавок мелкой части золы на свойства портландцемента. Полученные при этом результаты и описываются ниже.

В исследовании использовались клинкер цементного завода "Цунане Кунда" с содержанием C_3S = 47%, C_2S = 25%, C_4AF = II%, C_3A = I0% и сланцевые золы из II циклона установки УТТ-500, полученные при температурах в аэрофонтанной топке 820 и 900°С. Клинкер предварительно размалывался в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 3000 $см^2/г$. Цементы изготавливались совместным помолом в течение I5 минут клинкера, сланцевой золы и 4% природного гипса. Добавка золы составляла I0, 20, 30 и 40%. Параллельно, для сравнения, изготавливался портландцемент, не содержащий золы.

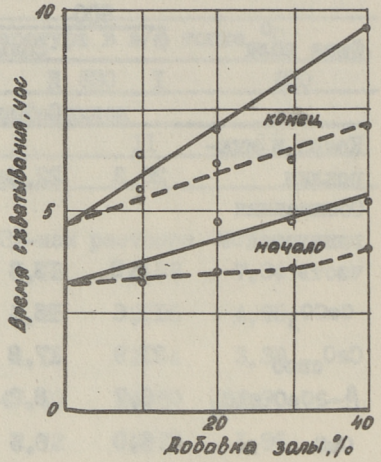


Рис. 3. Влияние добавки мелкой части золы из установки УТТ-500 на сроки схватывания цементного теста. Зола получена при температуре в а/ф топке 820 °С (——) и 900 °С (- - -).

Для указанных цементов по ГОСТу 3I0-60 определялись сроки схватывания цементного теста и равномерность изменения объема цемента. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что добавление к портландцементу мелкой части сланцевой золы приводит к увеличению сроков схватывания, причем зола, полученная при менее высокой температуре в аэрофонтанной топке, оказывает на эти показатели более значительное влияние. Испытания на равномерность изменения объема не выдержал цемент, содержавший 40% полученной при 900°С золы. Такой результат, по-видимому, обусловлен высоким содержанием свободной извести в указанной золе (I7,8%).

Растворные образцы для испытания цементов изготовлялись по методике ГОСТа 3I0-60 с тем отличием, что подвижность всех растворных смесей поддерживалась одинаковой (I20 -I25 мм), равной подвижности раствора на взятом для сравнения портландцементе при В/Ц = 0,40. Это дало возможность получить при испытании цементов сравнимые результаты, не-

смотря на большое различие в водопотребности цементов. С увеличением добавки золы В/Ц возрастало и при добавке золы 40% оно составило 0,46.

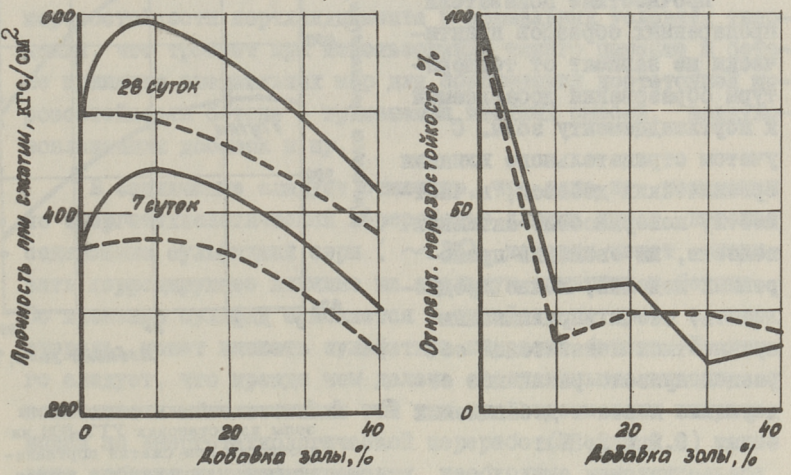


Рис. 4. Влияние добавки мелкой части золы из установки УТТ-500 на прочность при сжатии и относительную морозостойкость портландцемента в нормальных условиях твердения. Обозначения см. рис. 3.

Оценка морозостойкости цементов проводилась на аналогичных образцах после 28-суточного твердения. В основу оценки было положено снижение динамического модуля упругости на 25% от его первоначального значения.

Результаты определения прочности при сжатии и морозостойкости образцов нормального твердения приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что температура образования добавляемой золы оказывает большое влияние на прочностные показатели цемента. Если добавление до 30% сланцевой золы, полученной при 820°С, не приводит к снижению прочности портландцемента, то в случае золы, полученной при 900°С, соответствующая добавка составляет только 10%. В то же время морозостойкость портландцемента при добавлении золы, независимо от температуры ее образования, резко понижается и составляет лишь 12–32% от ее первоначального значения.

Пропаривание образцов проводилось после трех часов предварительной выдержки по режиму 3+6+2 часа при 80°С.

Результаты определения прочности при сжатии пропаренных образцов приведены на рис. 5.

Прочностные показатели пропаренных образцов практически не зависят от температуры образования добавляемой к портландцементу золы. С учетом отрицательного влияния органических добавок, в частности, поверхностно-активных веществ, на свойства пропаренных изделий, можно предположить, что к выравниванию прочностных показателей образцов привело различное содержание кокса в добавляемых золах (0,2 и 2,8%).

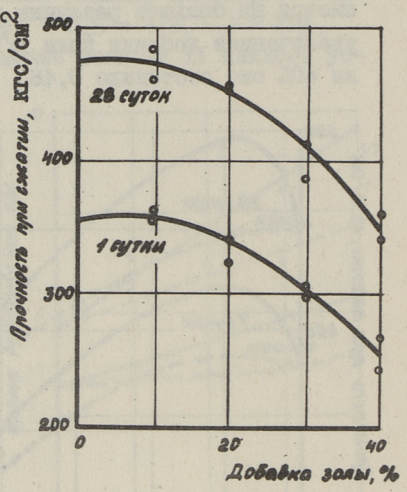


Рис. 5. Влияние добавки мелкой части золы из установки УТТ-500 на прочность при сжатии портландцемента, твердевшего в условиях пропаривания. Обозначения см. рис. 3.

К снижению прочности пропаренных образцов, как видно из рис. 5, не приводит лишь 10%-ная добавка золы. Добавление 20% золы уже вызывает небольшое понижение прочности, составляющее в возрасте 1 суток – 6% и в возрасте 28 суток – 4%.

Полученные в исследовании результаты свидетельствуют о большом влиянии температуры образования золы в установке по энерготехнологической переработке сланца на свойства получаемых с ее добавкой портландцементов. Можно предположить, что в основе этого влияния лежит большая разница в содержаниях свободной извести – в использованных золах содержание $CaO_{своб}$ составило 0,9 и 17,8%.

В качестве добавки к портландцементу, в принципе, можно использовать только такую мелкую часть золы из установки УТТ-500, которая получена при низких температурах в аэрофонтанной топке. Она содержит достаточное количество пуццолановых компонентов – мелкодисперсного кремнезема и обожженной глинистой части и оказывает заметное положительное влияние на некоторые свойства портландцемента. Небольшие добавки такой золы (до 20%) обеспечивают повышение прочности портланд-

цемента в нормальных условиях твердения. Прочность портландцемента в условиях пропаривания при этом практически не меняется.

Однако одновременно отмечается и значительное снижение морозостойкости портландцемента в нормальных условиях твердения, что требует при использовании такого цемента в бетоне принятия специальных мер для обеспечения достаточной морозостойкости бетона – применения жестких смесей, воздухововлекающих добавок и пр.

В заключение следует отметить, что зола из установки по энерготехнологической переработке сланца имеет высокое содержание сульфидной серы (~ 3%), которая может оказывать корродирующее влияние на стальную арматуру в бетоне. Со временем сульфид окисляется в сульфат, который, в свою очередь, может вызвать сульфатную коррозию бетона. Из этого следует, что прежде чем делать окончательные выводы о возможности использования той или иной части золы из установки по энерготехнологической переработке сланца в качестве добавки к портландцементу, необходимо дополнительное изучение роли сульфида кальция в процессах твердения и его влияния на долговечность получаемых изделий.

Выводы

I. По данным химического и рентгеноструктурного анализа, зола из установки по энерготехнологической переработке сланца УТТ-500 содержит следующие компоненты: обожженную глинистую часть, кварц, микроклин, $CaCO_3$, $CaO_{своб}$, β-$2CaO \cdot SiO_2$, CaS, $CaSO_4$, Fe_3O_4 и пр. Содержание активного пуццоланового вещества в мелкой части золы, где к обожженной глинистой части добавляется значительное количество тонкодисперсного кварца и микроклина, составляет 40 – 53%. Содержание β-$2CaO.SiO_2$ невелико – 5–8%. Неразложившегося кальцита зола содержит I8–30%. Весьма значителен диапазон изменения содержаний свободной извести, количество которой составляет I–22%. Среди нежелательных компонентов золы как добавки к портландцементу следует отметить CaS (6–7%) и кокс (до 3%). Содержание $CaSO_4$ незначительно (~ I%).

2. Портландцементы с добавкой до 30% мелкой части золы из установки УТТ-500 имеют равномерное изменение объема. При большем содержании золы возникает опасность неравномерного изменения объема цемента.

3. Температура образования золы в установке по энерготехнологической переработке сланца оказывает большое влияние на свойства получаемых с ее добавлением портландцементов. В качестве добавки к портландцементу, в принципе, может быть использована мелкая часть золы из установки УТТ-500, полученная при низких температурах в аэрофонтанной топке, которая оказывает положительное влияние на некоторые свойства портландцемента. Небольшие добавки такой золы (до 20%) приводят к повышению прочности портландцемента в нормальных условиях твердения. Однако морозостойкость в нормальных условиях при этом значительно понижается, что требует при использовании такого цемента в бетоне принятия специальных мер для обеспечения достаточной морозостойкости.

Для окончательного решения вопроса о возможности использования такой золы в качестве добавки к портландцементу требуется дополнительное изучение роли сульфида кальция в процессах твердения и его влияния на долговечность получаемых изделий.

Литература

1. Алиев И.А. Исследование свойств и путей использования золы от термически переработанного сланца в установке с твердым теплоносителем. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Таллин, 1968.

2. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.

S. Grabko, E. Piksarv

Portland Cements with Addition of a Fine Part of Ash from an Installation for the Energy-technological Treatment of Shale UTT-500

Summary

The article deals with the results of granulometrical, chemical and mineralogical analyses of shale-ash from an installation UTT-500. Under investigation are also Portland cements with addition up to 40 per cent of a fine part of the ash. The results of experiments show that the temperature of formation of the ash is the factor of great importance for the properties of such cements. First results confirmed that it is possible to add up to the 20 per cent fine part of the ash, if the temperature of its formation is near to 820 °C. Nevertheless it is necessary to put under control the durability of the materials on the basis of such cements, because the ash consists 6 - 7 per cent of CaS.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 434 1977

УДК 666.944.2I

И.А.Лаул, М.Г.Розенберг

ВЛИЯНИЕ ТОНКОСТИ ПОМОЛА НА АКТИВНОСТЬ КУКЕРМИТ-ЦЕМЕНТА С МИКРОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

В настоящей статье рассматривается влияние схемы помола, а также влияние тонкости цемента, оцениваемой показателем удельной поверхности, на свойства среднемарочного кукермит-цемента с микронаполнителями.

Исследуемые цементы содержали 30% цементного клинкера, 40% мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита и 30% кварцевого песка. Их изготавливали по следующим схемам:

I) совместным помолом,

2) путем смешивания предварительно размолотых компонентов.

Помол проводился в лабораторной шаровой мельнице с размерами камеры ϕ = 50 см и l = 23 см. Число оборотов мельницы – 45 ±I об/мин, масса загружаемого материала – 3 кг, масса мелющих тел – 20 кг. Смешивание компонентов также проводилось в шаровой мельнице с помощью резиновых шаров в течение 30 минут.

Предварительно размолотый клинкер после 30-, 60-, 90- и I20-минутного помола имел удельную поверхность соответственно I560, 2580, 3550 и 3980 $см^2/г$, а мельчайшая фракция летучей золы имела после помола в течение 30 и 90 минут удельную поверхность соответственно 34I0 и 3720 $см^2/г$. Продолжительность предварительного помола кварцевого песка составляла 90 минут, чему соответствовала удельная поверхность s = 3600 $см^2/г$.

При изготовлении цементов использовался клинкер завода "Пунане Кунда" с содержанием SO_3 = 0,8% и мельчайшая фракция летучей золы из крупных котельных агрегатов Прибалтийс-

кой ГРЭС с удельной поверхностью $S = 3200$ см^2/г и содержанием $CaO_{св} = 10{,}0\%$.

Исследование проводилось с использованием образцов размером 4х4х16 см, изготовленных из раствора 1:3 (цемент–вольский песок) по ГОСТу 310–60 при равном расходе воды (В/Ц = = 0,40) и при равной консистенции раствора (расплыв конуса 110 ±2 мм). Образцы твердели в нормальных условиях и при пропаривании при температуре +80°С по режиму 3+3+6+2 ч.

Эффективность пропаривания оценивалась коэффициентами k_1 и k_2 которые вычислялись по формулам:

$$k_1 = \frac{R^{п}_{1}}{R^{н}_{28}}, \qquad k_2 = \frac{R^{п}_{28}}{R^{н}_{28}}; \quad \text{где}$$

$R^{н}_{28}$ – прочность при сжатии в возрасте 28 суток после твердения в нормальных условиях;

$R^{п}_{1}$, $R^{п}_{28}$ – прочность при сжатии пропаренных образцов соответственно в возрастах 1 и 28 суток.

В таблице 1 приведены данные о помоле, водопотребности и гидравлической активности цементов, полученных смешиванием предварительно размолотых компонентов. В таблице 2 приведены соответствующие показатели для цементов, полученных совместным помолом исходных компонентов.

Как видно из этих данных, с увеличением тонкости помола водопотребность цементов несколько повышается.

Гидравлическая активность цементов, изготовленных смешиванием предварительно размолотых компонентов (табл. 1), с увеличением продолжительности помола клинкерной и зольной частей повышается. Однако практически целесообразно увеличение удельной поверхности клинкерной части только до 3500см^2/г, поскольку при более высоких значениях удельной поверхности увеличение длительности помола клинкерной части на прочность растворов существенного влияния уже не оказывает. Помол золы ведет к разрушению более крупных зерен свободной извести, что обеспечивает равномерное изменение объема и увеличение активности. Особенно необходим помол зольной части при грубом помоле клинкера.

Результаты испытания цементов, изготовленных совместным помолом компонентов (табл. 2), показывают, что прочность

Таблица I

Гидравлическая активность цементов (30% клинкера + 40% золы сланца-кукерсита + 30% кварцевого песка), изготовленных смешиванием предварительно размолотых компонентов

Продолжительность помола исходных компонентов цемента, мин.			Удельная поверхность, $см^2/г$	Растворы с расплывом конуса 110 ±2 мм			Растворы с равным расходом воды, В/Ц = 0,40		
клинкер	зола	кварцевый песок		В/Ц	Прочность раствора в возрасте 28 суток $кгс/см^2$		Расплыв конуса, мм	Прочность раствора в возрасте 28 суток, $кгс/см^2$	
					на сжатие	на изгиб		на сжатие	на изгиб
30	0	90	2890	0,29	165	33	185	119	27
60	0	90	3050	0,30	233	40	180	154	33
90	0	90	3310	0,30	281	48	174	165	40
120	0	90	3580	0,30	288	50	170	169	43
30	30	90	3020	0,29	204	39	176	130	29
60	30	90	3200	0,30	279	52	170	164	36
90	30	90	3440	0,30	321	56	165	172	42
120	30	90	3700	0,31	327	56	165	185	45
30	90	90	3300	0,29	249	44	172	137	34
60	90	90	3480	0,30	300	58	166	172	40
90	90	90	3690	0,31	348	63	158	185	46
120	90	90	3960	0,31	355	65	161	198	48

Таблица 2

Гидравлическая активность цементов (30% клинкера + 40% золы сланца-кукерита + 30% кварцевого песка), изготовленных совместным помолом исходных компонентов при равной консистенции раствора (расплыв конуса II0 ±2 мм)

Продолжительность помола, мин.	Удельная поверхность, $см^2/г$	В/Ц	Прочность растворов, $кг/см^2$								K_1	K_2
			при нормальном твердении				при пропаривании при 80°С					
			на сжатие		на изгиб		на сжатие		на изгиб			
			в возрасте суток									
			7	28	7	28	I	28	I	28		
30	2440	0,30	76	I85	I3	34	II8	285	3I	54	0,64	I,53
60	3I00	0,3I	I30	295	20	57	240	409	52	65	0,8I	I,38
90	3500	0,32	I46	355	24	65	295	425	52	67	0,83	I,20
I20	3880	0,32	I6I	397	29	68	300	427	55	67	0,76	I,08
I50	4220	0,32	224	420	34	7I	337	428	58	73	0,80	I,02
I80	45I0	0,33	274	422	44	75	353	4II	65	78	0,84	0,98

Таблица 3

Прочностные показатели пропаренных растворов при +80°С на цементах (30% клинкера + 40% золы сланца-кукерсита + 30% кварцевого песка), изготовленных смешиванием предварительно размолотых компонентов при равной консистенции растворов (расплыв конуса II0 ±2 мм)

Продолжительность помола исходных компонентов цемента, мин			Удельная поверхность, $см^2/г$	В/Ц	Прочность растворов, $кгс/см^2$				K_I	K_2
					на сжатие		на изгиб			
					в возрасте, суток					
клинкер	зола	кварцевый песок			I	28	I	28		
30	0	90	2890	0,29	I29	269	33	5I	0,75	I,63
60	0	90	3050	0,30	I69	300	39	56	0,73	I,63
90	0	90	33I0	0,30	202	365	42	6I	0,70	I,30
I20	0	90	3580	0,30	208	368	45	62	0,72	I,28
30	30	90	3020	0,29	I32	293	34	53	0,65	I,44
60	30	90	3200	0,30	I78	327	36	63	0,64	I,23
90	30	90	3440	0,30	250	393	49	65	0,78	I,22
I20	30	90	3700	0,3I	252	394	50	65	0,77	I,20
30	90	90	3300	0,29	I58	355	38	60	0,64	I,43
60	90	90	3480	0,30	209	380	48	64	0,60	I,26
90	90	90	3690	0,3I	250	4I0	55	68	0,72	I,I8
I20	90	90	3960	0,3I	277	436	6I	72	0,78	I,23

растворов с увеличением продолжительности помола возрастает до удельной поверхности S = 4200 $см^2/г$.

Результаты определения гидравлической активности цементов, изготовленных совместным помолом, при пропаривании и коэффициенты k_1 и k_2, характеризующие эффективность пропаривания, приведены в таблице 2. Соответствующие данные для цементов, полученных смешиванием предварительно размолотых компонентов, приведены в таблице 3.

Как видно из прочностных показателей, целесообразным является увеличение удельной поверхности клинкерной части до 3500 $см^2/г$. Для цементов совместного помола оптимальной также является удельная поверхность 3500 $см^2/г$.

При сравнении прочностных показателей цементов, изготовленных смешиванием предварительно размолотых компонентов, и цементов, изготовленных совместным помолом, можно заключить, что совместный помол исходных компонентов более эффективен как при твердении в нормальных условиях, так и при пропаривании.

Поскольку в заводских условиях раздельный помол с последующей гомогенизацией смеси связан с некоторыми технологическими трудностями, более целесообразным является производство кукермит-цементов с микронаполнителями путем совместного помола исходных компонентов.

Исходя из вышеуказанного с практической точки зрения целесообразно изготовление кукермит-цемента путем совместного помола. Такой цемент при удельной поверхности $S \geqslant 3200$ $см^2/г$ имеет при равной консистенции раствора марку "300".

I. Laul, M. Rosenberg

The Influence of the Grinding Fineness on the Strength Properties of the Kukermite Cement with Microfillers

Summary

The paper examines the influence of the grinding-scheme and fineness of cement on the strength properties of kukermite cement with microfillers.

According to the results of the investigations the most effective grinding-scheme from the strength-properties and practical use standpoint proved to be the grinding together of 30 per cent Portland cement clinker, 40 per cent oil-shale kukersite fly ash and 30 per cent quartz sand until the specific surface S = 4200 cm^2/g.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 434 1977

УДК 666.944.2I:620.0I9.3

Л.В.Раадо, Э.Ю.Пиксарв

СРАВНИТЕЛЬНАЯ КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПРОПАРЕННЫХ ЦЕМЕНТОВ В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

В настоящей статье рассматриваются возможности повышения стойкости против сульфатной коррозии пропаренных песчаных бетонов, имеющих пониженную стойкость в сравнении с бетонами нормального твердения.

Понижение коррозионной стойкости пропаренных бетонов в сравнении с бетонами нормального твердения происходит ввиду изменения типа структурной пористости бетона. При пропаривании возрастает содержание переходных пор и макрокапилляров, по которым и идет главным образом миграция агрессивного раствора в бетоне [I]. Следовательно, повышения стойкости пропаренного бетона можно добиться путем применения цементов или добавок, способствующих получению плотного бетона.

В настоящей статье приводятся результаты изучения сульфатостойкости бетонов на подобных цементах – пуццолановом и сланцезольном портландцементах в сравнении с сульфатостойким цементом и обыкновенным портландцементом (см. табл. I). Пуццолановые, сланцезольные и обыкновенные портландцементы изготовлялись на основе клинкера текущей продукции завода "Пунане Кунда", со сравнительно высоким содержанием щелочных сульфатов, которые могут вызвать явления коррозии пропаренных бетонов [2]. Образцы 4x4xI6 см, изготовленные из смеси I:3 (цемент:вольский песок), пропаривались при 80°С по режиму 3+3+6+2 часа. Учитывая и тот факт, что сланцезольный портландцемент является пластифицированным цементом, исследуемые песчаные бетоны в отличие от методики ГОСТа 3I0-60 изготовлялись

при равной удобоукладываемости 106...117 мм. Водопотребность и гидравлическая активность исследуемых цементов приведены в таблице 2.

Таблица 1

Состав использованных цементов

Цемент	Клинкер	Добавка наименование	Добавка содержание в %	Обозначение
Портландцемент	"Цунане Кунда"	гипс	2,5 SO_3	ПЦ-1
Портландцемент	-"-	гипс	3,5 SO_3	ПЦ-2
Портландцемент	-"-	трепел	10 +3SO_3	ПЦ-3
Пуццолановый портландцемент	-"-	-"-	25 +3SO_3	ППЦ
Сланцезольный портландцемент	-"-	зола[x]	20	СзПЦ-20
Сланцезольный портландцемент	-"-	зола[x]	25	СзПЦ-25
Сланцезольный портландцемент	-"-	зола[x]	30	СзПЦ-30
Сульфатостойкий цемент (Алексеевский)	-	-	-	СЦ

Минералогический состав:

клинкера "Цунане Кунда" C_3S - 55%, C_2S - 18%, C_4AF - 14%, C_3A - 8%.

Алексеевский сульфатостойкий цемент C_3S - 48% - C_2S - 31%, C_4AF - 12%, C_3A - 4%.

[x] Мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита по РСТ ЭССР 198-73.

Для определения сульфатостойкости пуццоланового портландцемента изготовлялись цементы с 10 и 25% содержанием трепела на базе указанного клинкера (соответственно ПЦ-3 и ППЦ в табл. 1 и 2). На основе указанных цементов изготовлялись образцы, которые помещались в 5%-ный раствор Na_2SO_4 и 1%-ный раствор $MgSO_4$, а эталонные образцы - в питьевую воду. Судя по данным, приведенным на рис. 1,

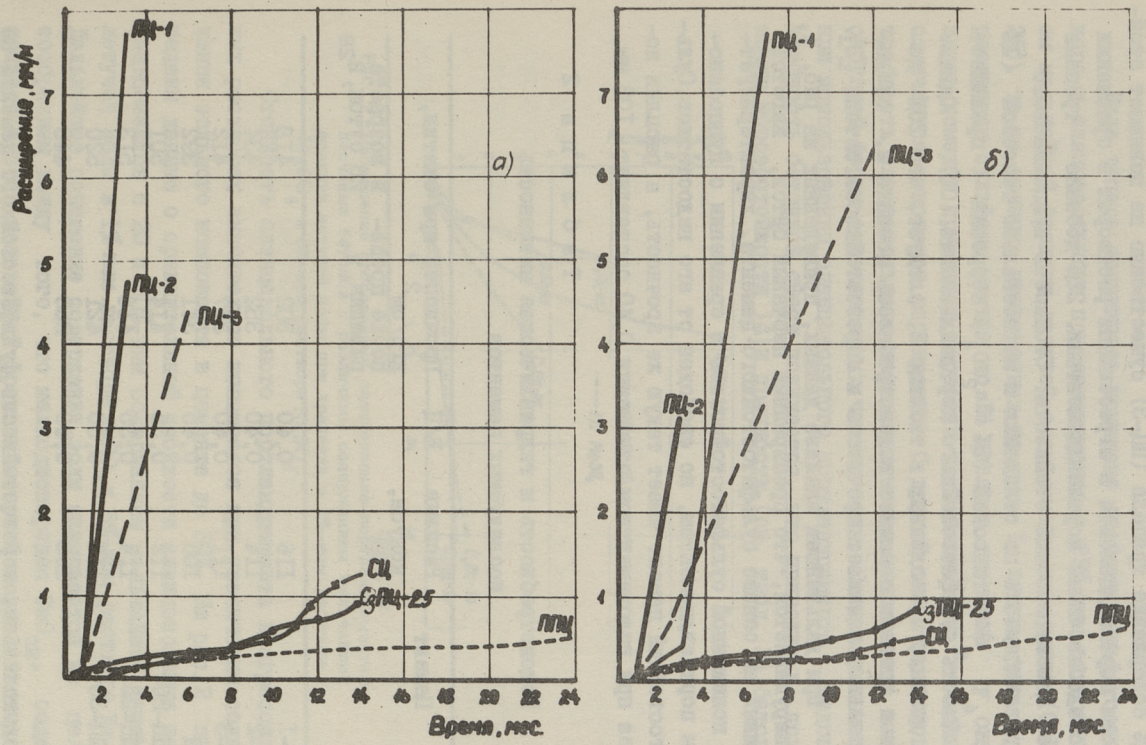


Рис. 1. Расширение пропаренных песчаных бетонов при хранении в 1%-ном растворе $MgSO_4$ (а) и в 5%-ном растворе Na_2SO_4 (б).

10% содержание трепела (ПЦ-3) существенно не повышает стойкости портландцемента в агрессивных растворах в сравнении с бездобавочными портландцементами. 25% добавка трепела дает цемент высокой стойкости. Стойкость пуццоланового портландцемента по отношению к магнезиально-гипсовой (1% $MgSO_4$) и гипсовой (5% Na_2SO_4) коррозии превышает стойкость сульфатостойкого портландцемента (СЦ). Однако из данных, приведенных в таблице 2, следует, что 25% добавка трепела повышает водопотребность цемента и, следовательно, понижает прочность и морозостойкость бетона [3].

При дальнейшем анализе данных, приведенных на рис. 1, обнаруживается, что пропаренный песчаный бетон, изготовленный на основе сульфатостойкого цемента, характеризуется пониженной сульфатостойкостью в сравнении с пуццолановым портландцементом, но свободен от его недостатков. Сульфатостойкий цемент имеет такую же прочность, а расплыв конуса при водоцементном отношении 0,40 составляет 108 мм.

Таблица 2

Водопотребность и гидравлическая активность исследуемых цементов

Цемент	Расплыв конуса, мм	В/Ц	Прочность при сжатии, кгс/см^2	
			после пропаривания, R_1	в возрасте 28 суток, R_{28}
ПЦ-1	116	0,40	302	418
ПЦ-2	114	0,40	352	434
ПЦ-3	111	0,40	357	412
ШЦ	106	0,45	341	392
СзПЦ-20	112	0,35	414	501
СзПЦ-25	114	0,35	418	513
СзПЦ-30	117	0,35	421	520
СЦ	108	0,40	250	448

Следовательно, морозостойкость сульфатостойкого цемента не понижается [3]. По данным таблицы 2 для сульфатостойкого цемента характерен относительно медленный рост прочности – после пропаривания прочность на сжатие составляет 250 кгс/см^2 (R_1).

Если теперь сравнивать комплекс свойств сульфатостойкого и сланцезольного портландцемента с 25%-ным содержанием мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита (СзПЦ-25), то из данных, приведенных на рис. I, видно, что в растворах сульфата магния до I4 месяцев хранения у обоих видов цемента признаков коррозии не наблюдается,[x] однако отмечается некоторое расширение. С другой стороны, водопотребность сланцезольного портландцемента понижается из-за округлой формы остеклованных частиц золы. Следовательно, при использовании сланцезольного портландцемента водопотребность бетонной смеси понижается, что приводит к повышению морозостойкости [4] и прочности (см. табл. 2) бетона.

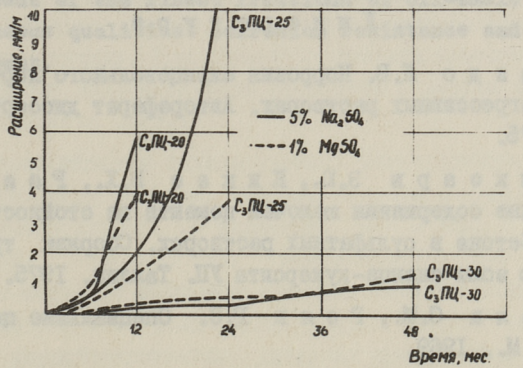


Рис. 2. Расширение пропаренных сланцезольно-портландцементных песчаных бетонов с различным содержанием мельчайшей фракции летучей золы при хранении в 1%-ном растворе $MgSO_4$ и 5%-ном растворе $NaSO_4$.

Стойкость сланцезольного портландцемента в агрессивных растворах значительно повышается при увеличении содержания зольного компонента в цементе до 30%. На рис. 2 приведены данные о сравнительной стойкости сланцезольных портландцементов с 20 и 30%-ным содержанием мельчайшей фракции летучей золы в I%-ном растворе $MgSO_4$ и 5%-ном растворе Na_2SO_4. Дальнейшее повышение содержания золы оказывается не целесообразным ввиду того, что мелкодисперсная $CaO_{св}$, содержащаяся в золе мельчайшей фракции летучей золы в количест-

[x] При оценке степени коррозии в основу было положено: снижение динамического модуля упругости на 25% и расширение образцов на 2 мм/м.

ве 7...II%, может вызвать чрезмерное расширение. Для достижения высокой сульфатостойкости сланцезольного пластифицированного портландцемента требуется добавление ~30% мельчайшей фракции летучей золы соответствующей РСТ ЭССР 198-73, при использовании клинкера с малым содержанием щелочных сульфатов.

Из вышеприведенного следует, что сульфатостойкий сланцезольный портландцемент является одновременно пластифицированным, т.е. обладает комплексом свойств, которых не имеет специальный сульфатостойкий и пуццолановый сульфатостойкий портландцемент.

Литература

I. Раадо Л.В. Коррозия сланцезольного портландцемента в агрессивных растворах. Автореферат диссертации, Таллин, 1975.

2. Пиксарв Э.Ю., Кикас В.Х., Раадо Л.В. Влияние содержания щелочей цемента на стойкость пропаренного бетона в сульфатных растворах. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита УП. Таллин, 1975.

3. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. Стройиздат.М., 1969.

4. Хайн А.А., Кикас В.Х., Лаул И.А. Морозостойкость сланцезольно-портландцементного бетона. Тезисы докладов научно-технической конференции "Стойкость зольных цементов", 1976.

L. Raado, E. Piksarv

Comparative Corrosion Resistance of Steam-curing Cements in Sulphate Solutions

Summary

This paper deals with the comparative corrosion resistance of the sulphate-resistant, puzzolana, oil-shale ash Portland cement and ordinary Portland cement.

The oil-shale ash Portland cement containing from 30 to 32 per cent of the finest fractions of oil-shale ash has two simultaneous qualities: corrosion resistance and low water-requirement.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 434 1977

УДК 666.9.019.3

А.А.Хайн, В.Х.Кикас

ЗАВИСИМОСТЬ МОРОЗОСТОЙКОСТИ БЕТОНА НА СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ ОТ СОСТАВА ЦЕМЕНТА

В настоящей статье рассматривается область изменения морозостойкости портландцементных и сланцезольно-портландцементных бетонов. При изменении состава цемента оценивается влияние водоцементного отношения и других факторов на морозостойкость бетона.

В исследовании использовались изготовленные в лабораторных условиях цементы. Клинкер получен с цементного завода "Пунане Кунда". Он содержит C_3S = 58%, C_2S = 17%, C_3A = 7%, C_4AF = 12%, SO_3 = 0,89% R_2O = 0,98%. В качестве зольного компонента использовалась полученная с Прибалтийской ГРЭС мельчайшая фракция летучей золы со следующими характеристиками: удельная поверхность–3600 $см^2/г$, содержание SO_3 = 9,64%, $CaO_{св}$ = 7,6%. Содержание зольного компонента в сланцезольном портландцементе составляло 5 – 25%. Обычный портландцемент изготавливался без добавок и с добавками трепела и кварцевого песка в количестве до 15%. Содержание SO_3 в цементах составляло 3,0%, а удельная поверхность клинкерной части ~ 3000 $см^2/г$.

Удобоукладываемость бетонных смесей принималась ОК = = 5–6 см и Ж = 20–25 с. Расход цемента в бетоне в обоих случаях принимался равным 250, 300, 350, 400 и 450 $кг/м^3$. В качестве заполнителя использовался кварцевый песок с $М_{кр}$ = 2,0 и гранитный щебень крупностью 5–20 мм. Для определения прочности при сжатии изготовлялись кубы размерами 10x10x10 см, а для определения морозостойкости–призмы размерами 7x7x28 см.

Бетоны твердели в нормальных условиях в течение 28 суток и в условиях пропаривания при 80°С по режиму 3+2+6+ +2 часа.

Испытание морозостойкости бетонов проводилось в термоклаве "Нема" емкостью I м^3 с принудительной циркуляцией воздуха при температуре -I8...-20°С. Испытанию подвергались образцы в возрасте 28 суток. Длительность цикла испытания составляла I6 часов – 8 часов замораживания и 8 часов оттаивания. Оценка морозостойкости осуществлялась по данным измерения динамического модуля упругости

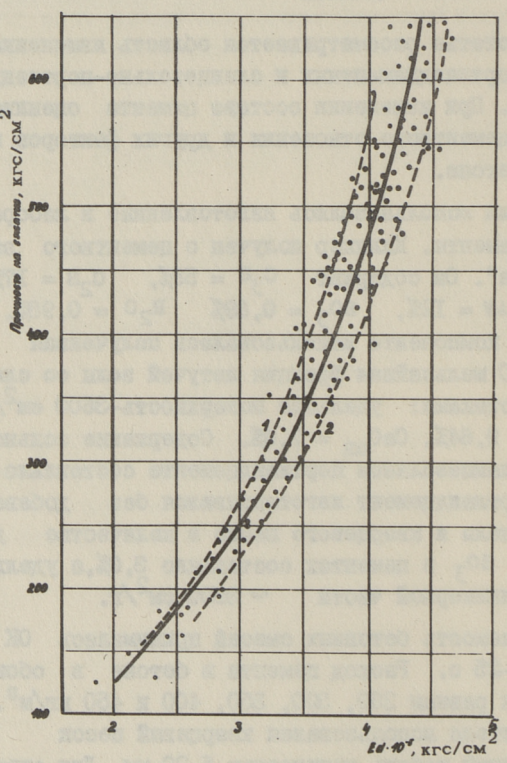


Рис. 1. Взаимосвязь между прочностью при сжатии и динамическим модулем упругости при изгибе для бетонов, изготовленных на цементах различного состава.
1. Портландцемент с добавками трепела и кварцевого песка.
2. Сланцезольный портландцемент с содержанием мельчайшей фракции летучей золы 20–25%.

при изгибе $E_д$. За предел морозостойкости принималось снижение $E_д$ образцов на 25% от соответствующего показателя твердевших во влажных условиях бетонов в эквивалентном возрасте. Одновременно измерялись также потери массы образцов, для которых в качестве предела принималось уменьшение массы на 5%. Испытание на морозостойкость продолжалось до 2000 циклов. Измерения и внешний осмотр образцов проводились после каждых 25 циклов. Основным показателем для оценки морозостойкости являлась величина $E_д$, так как 5%-ный предел потери массы у всех бетонов достигался при значительно большем числе циклов.

Бетонные смеси изготавливались в лабораторном бетоносмесителе принудительного действия. Длительность перемешивания смесей – 3 минуты. Водопотребность бетонных смесей одинаковой удобоукладываемости уменьшалась с увеличением содержания золы в сланцезольном портландцементе и возрастала с увеличением содержания трепела в портландцементе. Зависимость водоцементного отношения от состава цемента приводится на рис. 2–4.

Увеличение содержания золы в сланцезольном портландцементе на 1% снижает водопотребность бетонной смеси в среднем на 0,4%. Снижение расхода воды в бетонной смеси происходит по двум причинам: во-первых, плотность и округлость частиц золы приводит к снижению внутреннего трения в бетонной смеси и, во-вторых, добавка золы к цементу способствует дополнительному вовлечению воздуха в бетонную смесь, в среднем в зависимости от удобоукладываемости смеси по 0,1–0,2% воздуха на каждые 5% содержания золы. Взаимосвязь между прочностью бетона при сжатии и динамическим модулем упругости при изгибе $E_д$ приведена на рис. 1. На эту связь определенное влияние оказывает состав цемента. При равной прочности бетонов при сжатии с увеличением содержания золы в сланцезольном портландцементе $E_д$ возрастает. При содержании золы 20–25% бетон на сланцезольном портландцементе при том же значении прочности при сжатии имеет $E_д$ в среднем на $0,4 \cdot 10^5$ кгс/см^2 выше, чем бетон на базе портландцемента с добавлением кварцевого песка и трепела.

Зависимость морозостойкости бетонов нормального твердения, полученных при ОК = 5–6 см и расходах цемента 250 -

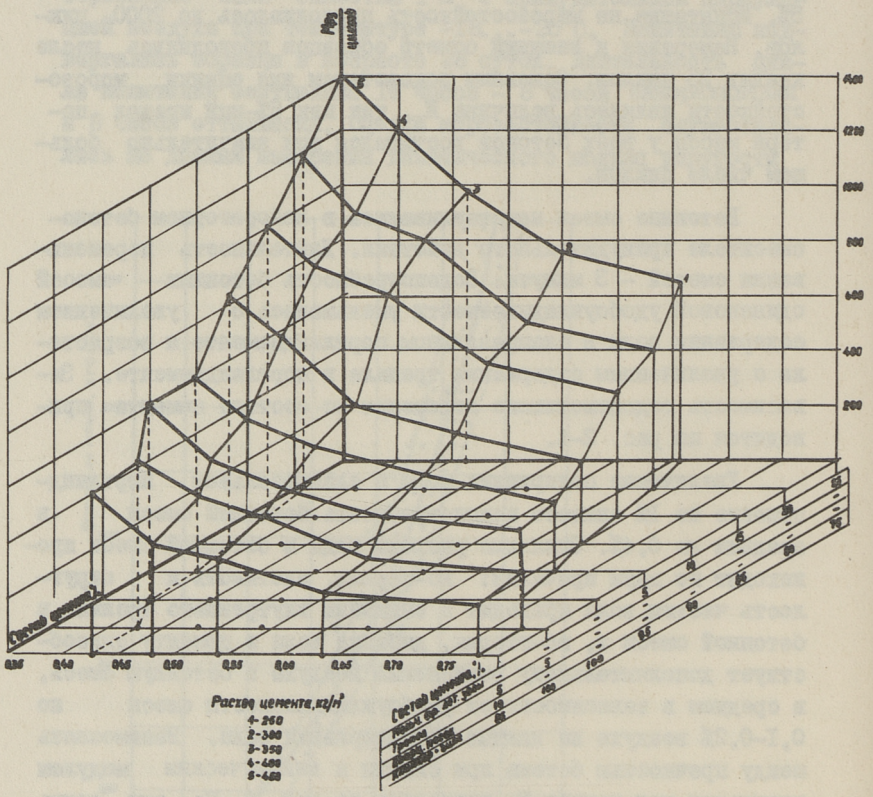


Рис. 2. Зависимость морозостойкости от водоцементного отношения для бетонов, изготовленных на цементах различного состава и твердевших в нормальных условиях, ОК = 5–6 см.

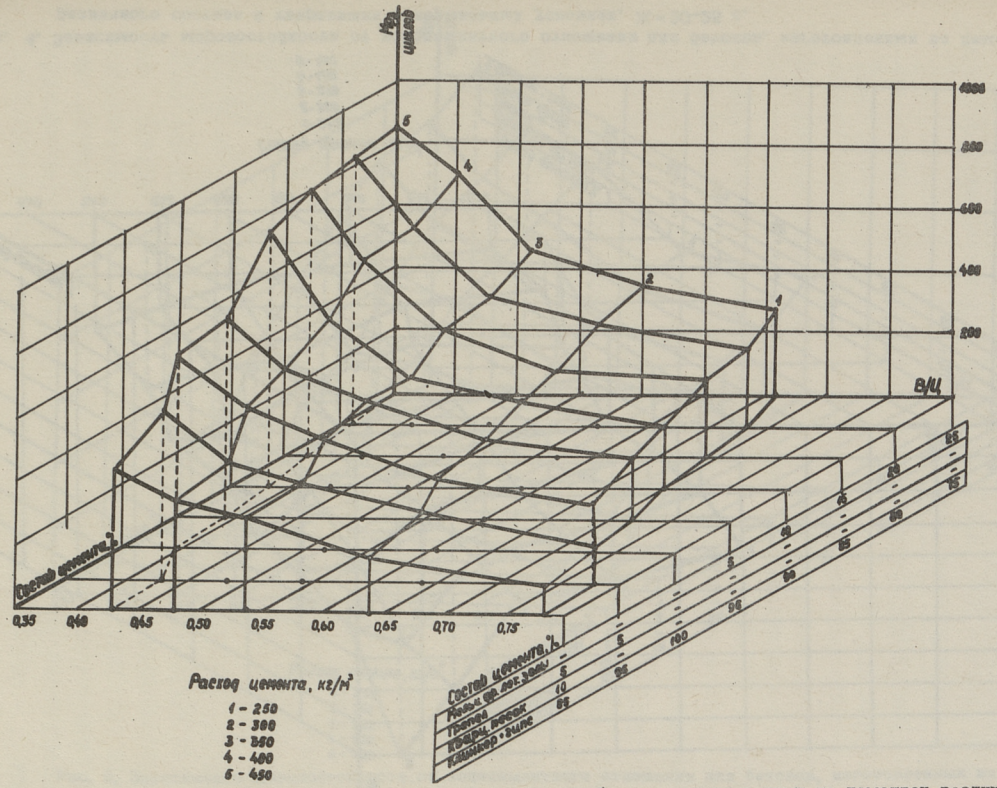


Рис. 3. Зависимость морозостойкости от водоцементного отношения для бетонов, изготовленных на цементах различного состава и твердевших в условиях пропаривания, ОК = 5–6 см.

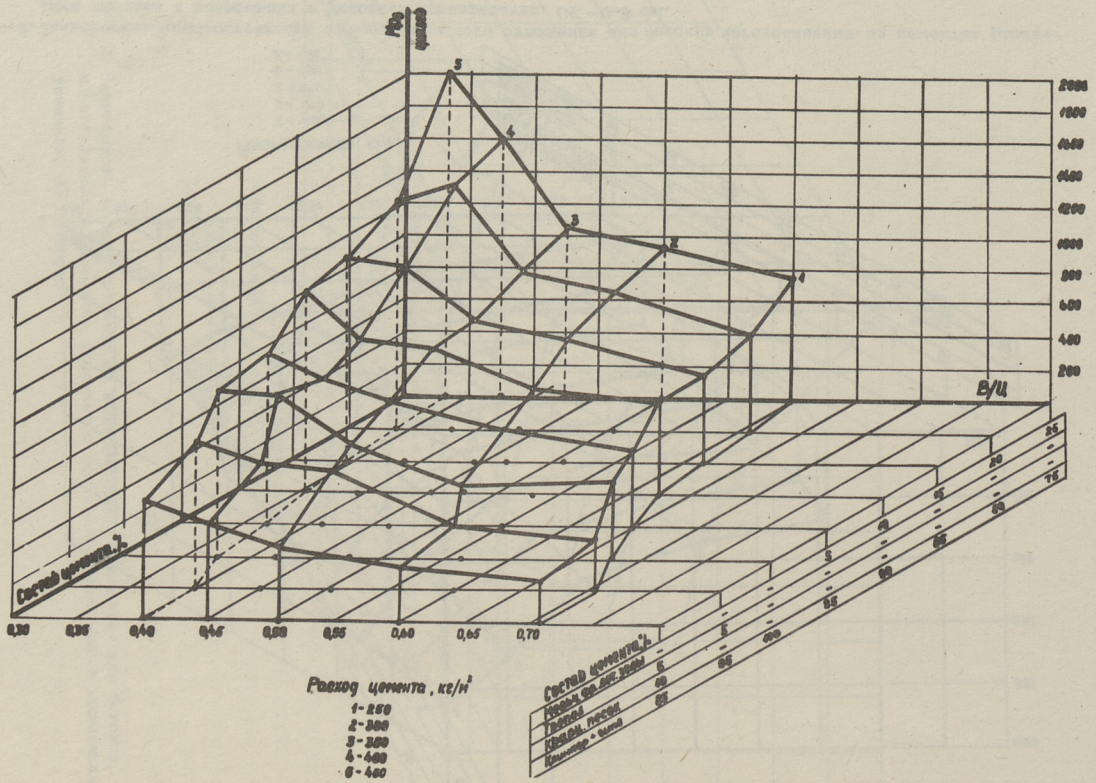


Рис. 4. Зависимость морозостойкости от водоцементного отношения для бетонов, изготовленных на цементах различного состава и твердевших в нормальных условиях, Ж = 20–25 с.

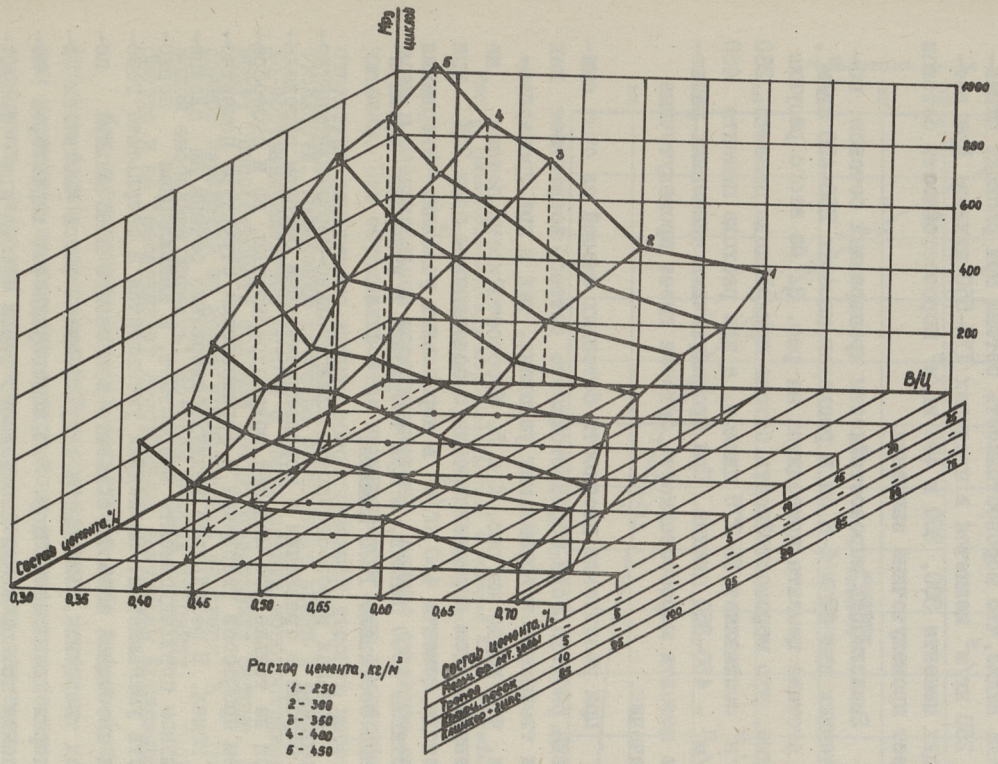


Рис. 5. Зависимость морозостойкости от водоцементного отношения для бетонов, изготовленных на цементах различного состава и твердевших в условиях пропаривания, Ж = 20–25 с.

450 кг/м^3, от состава цемента приводится на рис. 2. Из рисунка видно, что морозостойкость бетона при расходе цемента 250 кг/м^3 меняется в пределах 175–550 циклов. При расходах цемента 300, 350 и 400 кг/м^3 морозостойкость бетонов имеет промежуточные значения.

Зависимость морозостойкости пропаренных бетонов, полученных при ОК = 5–6 см и расходах цемента 250–450 кг/м^3, от состава цемента приводится на рис. 3. Из этого рисунка видно, что морозостойкость бетона при расходе цемента 260 кг/м^3 составляет 80–275 циклов, а при расходе цемента 450 кг/м^3 – 450–850 циклов. При промежуточных значениях расходов цемента морозостойкость бетонов имеет промежуточные значения.

При увеличении жесткости бетонных смесей за счет снижения расхода воды морозостойкость бетонов возрастает как при твердении в нормальных условиях, так и при пропаривании, что видно из рис. 4 и 5. Морозостойкость бетона на сланцезольном портландцементе с содержанием золы 25% при расходе цемента 450 кг/м^3 в нормальных условиях твердения достигла 2000 циклов, а при твердении в условиях пропаривания составила 1025 циклов.

Большая морозостойкость сланцезольно-портландцементного бетона в сравнении с портландцементным бетоном определяется не только его меньшей водопотребностью, но и своеобразием процессов твердения и формирования структуры цементного камня. В результате воздухосодержание бетона на сланцезольном портландцементе возрастает, а капиллярная пористость уменьшается. Последняя уменьшается в результате гашения свободной извести зольного компонента в начальный период твердения, благодаря чему обеспечивается частичная закупорка капиллярных пор. Это подтверждается характером изменения потерь влаги насыщенного водой бетона при высыхании.

Положительное влияние закупорки капиллярных пор свободной известью на морозостойкость пропаренного сланцезольно-портландцементного бетона оказывается меньшим, чем в случае бетона нормального твердения. В этом случае также наблюдается рост морозостойкости с увеличением содержания

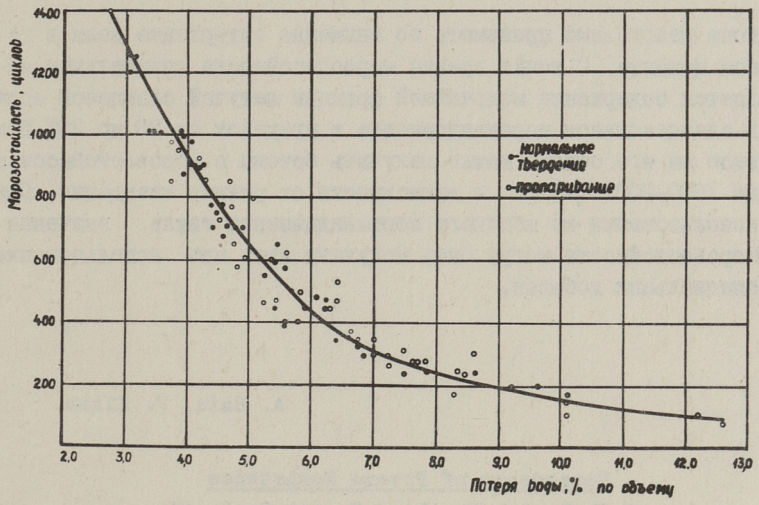


Рис. 6. Взаимосвязь между морозостойкостью и потерей воды бетонов, твердевших в нормальных условиях и в условиях пропаривания при 80 °С.

золы в сланцезольном портландцементе, однако он менее значителен. Это обусловливается изменением в ходе пропаривания структуры цементного камня, обеспечивающей высокую морозостойкость. Изменению качества цементного камня в сланцезольно-портландцементном бетоне с точки зрения морозостойкости может способствовать большее воздухосодержание бетона. Указанное изменение не может уравновесить вносимая в цемент золой свободная известь, которая в этих условиях гасится быстро и не обеспечивает необходимой закупорки капилляров.

Для пропаренных бетонов остается в силе закономерность, что чем больше сланцезольный портландцемент содержит золы, тем медленнее происходит потеря воды насыщенного бетона при высыхании. Величины потери воды при высыхании для всех рассматриваемых составов цементов и расходов цемента в бетоне имели хорошую связь с морозостойкостью бетона и практически у пропаренных бетонов и бетонов нормального твердения совпадали (рис. 6).

Показатели морозостойкости сланцезольно-портландцементного бетона значительно превышают соответствующие показатели портландцементного бетона. Для получения особо высоких показателей морозостойкости сланцезольно-портландцементного бе-

тона необходимо принимать во внимание содержание золы в таком цементе. С точки зрения морозостойкости оптимальным является содержание мельчайшей фракции летучей сланцевой золы в сланцезольном портландцементе в пределах от 20 до 25%. При этом на его основе можно получать бетоны с морозостойкостью до 1000–2000 циклов в зависимости от режима твердения. При использовании же обычного портландцемента такие значения морозостойкости могут быть получены лишь при использовании специальных добавок.

A. Hain, V. Kikas

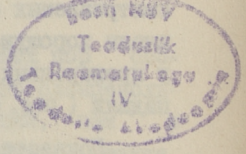
Dependence of Freeze Resistance of Shale Ash Portland Cement Concrete on the Composition of Cement

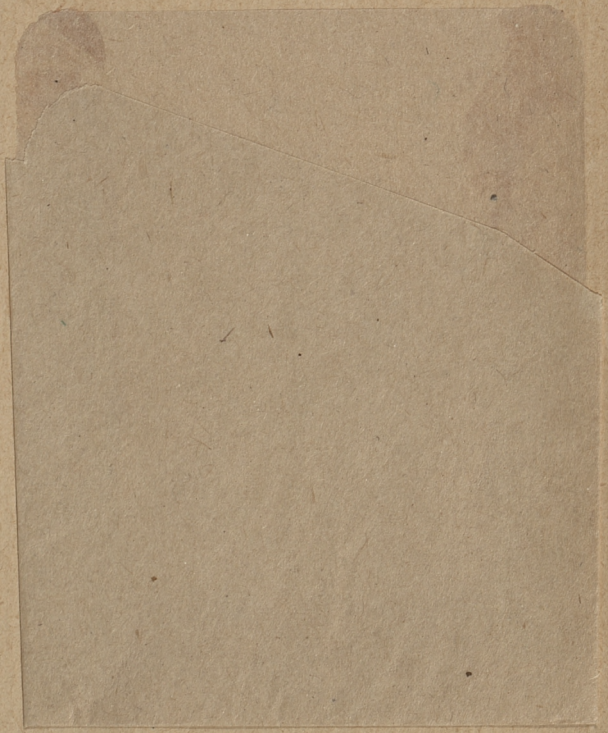
Summary

The article presents data on the area of change of freeze resistance of Portland cement and shale-ash Portland cement concretes.

It is shown that the amount of water needed and change of freeze resistance depends on the amount of the finest fraction of kukersite shale fly ash in the composition of cement.

With the content of 20 - 25 per cent of the finest fraction of kukersite-shale fly ash it is possible, depending on the hardening conditions, to obtain concretes with freeze resistance of Mp_3 1000 - 2000.





Цена 42 коп.