TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 245

СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ

ЗОЛЫ СЛАНЦА — КУКЕРСИТА

III

ТАЛЛИН 1966

Ep.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 245 1966

УДК 666

СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ

ЗОЛЫ СЛАНЦА—КУКЕРСИТА

III

ТАЛЛИН 1966

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1. В. Х. Кикас, Р. А. Сойдра. Влияние пластифицирующих добавок на водопотребность и прочность растворов и бетонов, изготовленных на базе сланцезольных цементов 3
2. В. Х. Кикас, Р. А. Сойдра. Возможности повышения морозостойкости растворов и бетонов, изготовленных на базе сланцезольного цемента . . . . . : 21
3. В. Х. Кикас, Р. А. Сойдра. Гидрофобный кукермит-цемент . . 39
4. Т. А. Лаур, В. Х. Кикас. О технологии изготовления сланцезольного газобетона на Ахтмеском комбинате строительных материалов 49
5. Х. Я. Рейспере. Методика ускоренного определения свободной извести $CaO_{своб}$ в сланцевой золе 73
6. В. А. Рейман, Х. Г. Мармор. Кинетика связывания кремнезема песка при твердении автоклавного бетона 77

Ep. 7752

Eesti NSV Teaduslik Raamatukogu Teaduste Akadeemia

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 245 1966

УДК 666.951.6
666.972.12

В. Х. Кикас, Р. А. Сойдра

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ВОДОПОТРЕБНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ РАСТВОРОВ И БЕТОНОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА БАЗЕ СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ

При изготовлении растворов и бетонов на базе портландцемента уже в течение десятков лет успешно используются различные поверхностно-активные пластификаторы. При этом эффективность различных пластификаторов зависит от состава используемого цемента [1, 2, 3]. Ниже приводятся результаты изучения влияния различных поверхностно-активных добавок на растворы и бетоны, изготовленные на базе сланцезольного портландцемента и кукермитцемента. В качестве поверхностно-активных добавок применялись сульфонол, изготовленная из сланцевой смолы [4] новая добавка, уже нашедшая признание в качестве пластификатора портландцементных смесей, сульфитно-дрожжевая барда (СДБ), мылонафт и препарат ЦНИПС-1.

Использованные сланцезольные цементы изготовлялись из золы Прибалтийской ГРЭС и портландцементного клинкера цементного завода «Пунане Кунда». Применялись сланцезольные портландцементы с $R_{28}=290—300$ *кгс/см*^{2} (на пластичном растворе) и кукермитцемента с $R_{28}=175—190$ *кгс/см*^{2}.

В качестве заполнителя при изготовлении растворов использовались вольский песок и песок карьера Мяннику* трех различных гранулометрических составов. В качестве заполнителей бетона брали песок карьера Мяннику и щебень карьера Вяо*.

* Карьеры около г. Таллина

Изготовление и испытание растворов и бетонов

Растворы изготовлялись в весовых соотношениях 1:3 1:5 и 1:8 (цемент : песок). Количество пластифицирующих добавок, в % от веса цемента, исчислялось для сульфитно-дрожжевой барды по содержанию в ней сухого вещества; для сульфонола и мылонафта — по содержанию в них активных веществ; для пластификатора ЦНИПС-1 — по полному весу. Добавки вводились с водой затворения, чем обеспечивалось их равномерное распределение в смесях. Растворы перемешивались в начале вручную, а затем в стандартной мешалке (ГОСТ 310-60). Все растворы изготовлялись с одинаковой подвижностью, с расплывом конуса на встряхивающем столике в 12,5—13,5 *см*. Часть растворов перемешивалась в лабораторной бетономешалке принудительного действия.

Бетоны изготовлялись четырех различных составов с расходом цемента в 175, 200, 250 и 350 *кг/м*^{3}. Перемешивание осуществлялось в лабораторной бетономешалке принудительного действия 1 минуту в сухом состоянии и 2 минуты с водой. Бетонные смеси приготовлялись с осадкой конуса 2—3 *см*.

Подвижность растворов и бетонов проверялась через 30—60 секунд после окончания перемешивания.

Образцы растворов и бетонов изготовлялись в металлических формах. Размеры растворных образцов для определения прочности на сжатие — 4×4×4 *см* и для установления динамического модуля упругости — 4×4×16 *см*. Для определения прочности на сжатие бетона применялись образцы 10×10×10 *см*, а результаты их испытаний пересчитывались на образцы 20×20×20 *см*.

Растворы и бетоны уплотнялись в формах путем штыкования и вибрации.

Образцы хранились во влажном воздухе или в воде при температуре +20°С.

Водопотребность растворных и бетонных смесей

Водопотребность растворной или бетонной смеси зависит от вида цемента, гранулометрического состава заполнителя, а также типа и количества пластифицирующей добавки.

Водопотребность растворов, изготовленных на базе сланцезольных вяжущих, на 8—16% ниже, чем в случае растворов того же соотношения, но изготовленных на базе портландцемента. При этом водопотребность раствора тем ниже, чем выше содержание золы в цементе.

Пластифицирующие добавки уменьшают водопотребность растворной и бетонной смеси на половину (таблица 3). От

вида цемента действие добавки больше всего зависит при применении в качестве добавки СДБ. Под ее влиянием водопотребность кукермитцементных растворов снижается в 2 раза меньше, чем у растворов на базе сланцезольного портландцемента (таблица 1). Это может быть обусловлено зависимостью адсорбционной способности добавки от минералогического состава цемента. То, что кукермитцемент адсорбирует добавку СДБ в меньшей степени, чем сланцезольный портландцемент, было установлено при сравнении продолжительности седиментации смесей цементов, воды и добавок. Влияние СДБ на растворы, изготовленные на базе сланцезольного портландцемента и портландцемента, было в среднем одинаковым.

Пластифицирующее влияние пенообразующих добавок зависит от вида цемента относительно в меньшей степени. Значительно сильнее эта зависимость проявляется при использовании сульфонола, который уменьшает водопотребность кукермитцементных растворов в 1,5 раза больше, чем водопотреб-

Таблица 1

Влияние пластифицирующих добавок на водопотребность растворов в зависимости от вида цемента

Состав раствора	Наименование и количество пластиф. добавки, в % от веса цемента	Уменьшение водопотребности под влиянием добавки, в % при растворах на базе		
		портландцемента	сланцезольного портландцемента	кукермитцемента
1:3	СДБ 0,1 —0,2	14	15	8
	сульфонол 0,02—0,05	—	11	13
	мылонафт 0,02—0,05	—	10	9
	ЦНИПС-1 0,05—0,1	—	10	9
1:5	СДБ 0,15—0,25	23	22	14
	сульфонол 0,02—0,05	19	18	26
	мылонафт 0,02—0,05	23	24	27
	ЦНИПС-1 0,1 —0,2	33	34	29

Портландцемент и сланцезольный портландцемент являются промышленными продуктами.

Растворы изготовлялись с вольским песком и перемешивались в стандартной мешалке.

Подвижность растворов на встряхивающем столике 13±0,3 *см*.

Приведенные данные являются средними показателями двух растворов, изготовленных с предельными количествами добавок.

ность растворов на базе сланцезольного портландцемента (таблица 1).

Пенообразование добавок типа мыла зависит от содержания в среде извести и гипса. Последние тормозят процесс пенообразования различно, в зависимости от вида мыла. Так как содержание и состояние извести и гипса в разных цементах различно, то пластифицирующее влияние пенообразующих добавок на растворы, изготовленные на базе этих цементов, также различно.

Пластифицирующее влияние воздушных пузырьков, образующихся в смеси под действием добавок, характеризуется зависимостью между водопотребностью и объемным весом растворов и бетонов. Оказалось, что между уменьшением водопотребности и объемного веса смесей с добавками наблюдается линейная зависимость, коэффициент корреляции которой превышал 0,8. Эта закономерность является как для сульфитно-дрожжевой барды, так и пенообразующих добавок. Следовательно, пластифицирующее действие добавки СДБ дополнительно к ее пептизирующему действию зависит в сравнительно значительной степени от количества воздуха, образовавшегося в растворе под влиянием добавки.

Пластифицирующее влияние пенообразующих добавок тем значительнее, чем интенсивнее перемешивание раствора, так

Таблица 2

Сравнение водопотребности пластифицированных растворов 1 : 5, перемешанных в различных мешалках

Цемент	Наименование и количество пластифиц. добавки, в % от веса цемента		Водоцементное отношение перемешанных растворов		Соотношения водоцементных отношений
			в бетономешалке	в станд. мешалке	
Портландцемент	СДБ	0,25	0,60	0,61	0,98
	сульфонол	0,05	0,53	0,65	0,82
	мылонафт	0,04	0,55	0,65	0,85
Сланцезольный портландцемент	СДБ	0,25	0,57	0,55	1,03
	сульфонол	0,05	0,50	0,66	0,76
	мылонафт	0,04	0,51	0,62	0,82
Кукермитцемент	СДБ	0,20	0,67	0,65	1,03
	сульфонол	0,03	0,49	0,56	0,88
	мылонафт	0,04	0,49	0,54	0,91

Подвижность растворов на встряхивающем столике 13—15 *см*.

как при перемешивании количество пены увеличивается. В таблице 2 приведены сравнительные данные о водопотребности растворов 1:5, подвергавшихся интенсивному перемешиванию в бетономешалке принудительного действия, и растворов, изготовлявшихся с относительно малоинтенсивным перемешиванием в стандартной растворомешалке типа бегунов. Из приведенных данных видно, что водопотребность растворов с добавкой сульфонола после интенсивного перемешивания была до 24% ниже водопотребности растворов, перемешивавшихся менее интенсивно. Пластифицирующее влияние СДБ, наоборот, почти совсем не зависит от способа перемешивания раствора. Имели место также случаи, когда водопотребность раствора с добавкой СДБ, перемешивавшегося в бетономешалке, была до 3% выше, чем у растворов, перемешивавшихся в стандартной растворомешалке.

Влияние пластифицирующих добавок на специфику уменьшения водопотребности бетонов и растворов, изготовленных на базе сланцезольных цементов, схожее.

Прочность на сжатие

Эффективный тип пластификатора при добавлении его в оптимальном количестве повышает прочность на сжатие раствора и бетона, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента или кукермитцемента, по сравнению с прочностью смесей с равным содержанием цемента и подвижностью, но без пластифицирующей добавки.

Увеличение прочности бетонов и растворов обуславливается в основном уменьшающим водопотребность влиянием добавок. Отмечена линейная зависимость между водоцементным отношением и прочностью на сжатие пластифицированных растворов и растворов без добавок, изготовленных на базе одного и того же цемента в том же соотношении.

Оптимальные количества добавок определялись путем сравнения прочностей смесей с различными количествами добавок (для растворов 3—5 и для бетонов 2—3). Опытные данные о смесях, изготовленных с оптимальными количествами добавок, приведены в таблицах 3—7.

Результаты исследований показали, что для цементных растворов 1:3 и для бетонов с расходом цемента свыше 200 *кг/м*^{3} (при составе смеси 1:3:6) наиболее подходящим пластификатором является СДБ. При добавлении ее в оптимальных количествах прочность на сжатие растворов и бетонов, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента, а также кукермитцемента, увеличилась при всех принятых продолжительностях твердения. Прочность растворов была в

Таблица 3

Влияние оптимальных количеств пластифицирующих добавок на водопотребность и прочность на сжатие растворов на сланцезольном портландцементе и вольском песке

Состав раствора	Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Прочность на сжатие *кгс/см²*, в возрасте*							Средн. прочность на сжатие, в %, в возрасте 1 дн.—6 мес. или 3 дн.—12 мес.	Отношение прочности на сжатие	
	Наименование	Кол., в %		1 дн.	3 дн.	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	12 мес.		R_1/R_{28}	R_3/R_{28}
1 : 3	без добавки	—	0,45	99	178	210	288	397	419	—	100	0,34	0,62
	СДБ	0,10	0,40	113	204	246	308	430	462	—	112	0,37	0,66
	сульфонол	0,02	0,41	100	183	211	278	381	408	—	99	0,36	0,66
	мылонафт	0,03	0,41	99	179	202	277	378	383	—	96	0,36	0,65
	ЦНИПС-1	0,05	0,41	100	171	187	240	364	386	—	92	0,42	0,71
1 : 5	без добавки	—	0,78	19,6	54	67	98	139	188	—	100	0,20	0,55
	изв. тесто	30	0,69	20,5	64	65	95	154	196	—	105	0,22	0,67
	СДБ	0,25	0,55	9,2	84	98	126	172	194	—	118	0,07	0,67
	сульфонол	0,02	0,67	23	75	87	112	167	201	—	121	0,21	0,67
	мылонафт	0,03	0,62	22,5	73	82	120	157	174	—	119	0,19	0,61
	ЦНИПС-1	0,1	0,55	28	79	92	116	159	176	—	125	0,24	0,68
1 : 8	без добавки	—	1,40	—	10,8	15,8	20,5	39	51	58	100	—	0,53
	изв. тесто	100	1,00	—	12,4	18,6	30	52	69	70	126	—	0,41
	СДБ	0,40	0,82	—	25,5	33	35	65	81	81	182	—	0,73
	сульфонол	0,10	1,08	—	19,0	27,0	29,0	53	77	78	152	—	0,66
	мылонафт	0,10	0,94	—	25,0	34	44	76	89	94	199	—	0,57
	ЦНИПС-1	0,10	0,86	—	33	36	52	77	88	96	221	—	0,63

Растворы перемешивались в стандартной мешалке. Подвижность растворов на встряхивающем столике 12,5—13,5 *см*.

* Образцы на базе раствора 1 : 3 помещались в воду в возрасте 1 дн.
„ „ „ „ 1 : 5 „ „ „ „ „ 3 „
„ „ „ „ 1 : 8 „ „ „ „ „ 7 „

среднем на 12% (по отдельным определениям на 5—29%) выше прочностей соответствующих растворов без добавок (таблицы 3 и 5). Прочность бетонов увеличилась под влиянием оптимального количества СДБ в среднем на 25% (отдельные показатели в пределах 5—40%) — см. таблицы 6 и 7. Пенообразующие пластификаторы — сульфонол, мылонафт и ЦНИПС-1 — увеличивают пористость таких же жирных растворов и бетонов в большей степени и уменьшают их водопотребность относительно меньше, чем добавка СДБ. Это могло быть причиной того, что эти добавки не влияли положительно на прочность и на сжатие раствора 1:3 и бетона 1:3:6. Относительно эффективнее добавка сульфонола. Смеси, пластифицированные оптимальным количеством этой добавки, в среднем на 4—24% прочнее растворов и бетонов, изготовленных с добавкой мылонафта или ЦНИПС-1, но все же обладают меньшей прочностью, чем соответствующие смеси без добавок.

В растворах с меньшим содержанием цемента (1:5 или 1:8) и бетонах с расходом цемента ниже 185 *кг/м*^{3} все применявшиеся органические пластификаторы влияли на прочность смесей положительно. В общем более эффективны пенообразующие добавки. Наиболее эффективно влияние добавок на прочность тощей смеси 1:8. В этом случае наибольший эффект наблюдался также в части понижения водопотребности. Прочность на сжатие пластифицированного раствора 1:8 на

Таблица 4

Прочность на сжатие растворов 1 : 5, изготовленных на сланцезольном портландцементе и песке карьера Мяннику

Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Прочность на сжатие, *кгс/см*^{2} в возрасте*				Средн. прочность на сжатие, в %, в возрасте от 3 дн. до 6 мес.
наименование	кол., в % от веса цемента		3 дн.	7 дн.	28 дн.	6 мес.	
без добавок	—	0,97	44	61	82	175	100
СДБ	0,40	0,61	45	83	118	208	125
сульфонол	0,10	0,78	62	82	104	201	129
мылонафт	0,05	0,73	71	84	103	204	135
ЦНИПС-1	0,10	0,60	74	96	108	197	142

Растворы изготовлены с песком карьера Мяннику ($Мк$=2,3) и перемешивались в стандартной мешалке. Пластичность растворов на встряхивающем столике 12,5—13,5 *см*.

* Образцы помещались в воду в возрасте 3 дней.

Таблица 5

Водопотребность и прочность на сжатие кукермитцементных растворов, изготовленных на различных песках

Состав раствора	Песок	Пластифицирующая добавка: наименование	Пластифицирующая добавка: кол. в % от веса цемента	Водоцементн. отношение	Прочность на сжатие, *кгс/см²*, в возрасте**: 3 дн.	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	Средн. прочность на сжатие, в %, в возр. 3 дн. — 12 мес.	Отношение прочностей на сжатие: R_3/R_{28}	R_7/R_{28}
1:3	Крупный песок Мяннику ($M_к$=2,6)	без добавок	—	0,47	43	62	219	346	430	460	100	0,20	0,28
		СДБ	0,15	0,42	46	80	231	386	450	471	110	0,20	0,35
		сульфонол	0,02	0,38	49	61	183	303	378	426	94	0,27	0,33
		мылонафт	0,03	0,41	37	49	158	267	322	338	77	0,23	0,31
	Мелкий песок Мяннику ($M_к$=1,3)	без добавок	—	0,57	28,5	48	181	272	330	367	100	0,16	0,26
		СДБ	0,15	0,52	30	72	196	299	355	406	115	0,15	0,37
		сульфонол	0,02	0,46	36	46	158	237	286	326	95	0,23	0,29
		мылонафт	0,03	0,47	32	40	147	226	280	312	88	0,22	0,27

1 : 5	Смесь вольского песка с песком Мяннику *	без добавок	—	0,71	13,0	23,0	99	150	176	—	100	0,13	0,23
		СДБ	0,20	0,61	15,2	34	106	164	203	—	119	0,14	0,32
		сульфонол	0,02	0,52	17,0	28,5	107	—	179	—	121	0,16	0,27
	Крупный песок Мяннику	без добавок	—	0,85	7,9	20,0	73	127	152	—	100	0,11	0,27
		СДБ	0,20	0,72	8,2	29,0	87	146	180	—	120	0,09	0,33
		сульфонол	0,05	0,65	13,0	23,5	88	148	175	—	127	0,15	0,27
		мылонафт	0,05	0,63	11,0	21,5	86	144	167	—	118	0,13	0,25
	Мелкий песок Мяннику	без добавок	—	1,00	5,4	15,4	48	89	117	—	100	0,11	0,32
		СДБ	0,25	0,87	6,1	22,0	63	113	139	—	127	0,10	0,35
		сульфонол	0,05	0,83	6,9	21,5	65	118	146	—	132	0,11	0,33
		мылонафт	0,05	0,83	7,3	20,5	64	116	139	—	130	0,11	0,32

Растворы перемешивались в стандартной мешалке. Подвижность растворов на встряхивающем столике 12,5—13,5 *см*.

* — 75% вольского песка и 25% мелкого песка Мяннику.

** — Образцы помещались в воду в возрасте 28 дней.

Таблица 6

Водопотребность и прочность на сжатие пластифицированных сланцезольно-портландцементных бетонов

Состав бетона и расход цемента	Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Прочность на сжатие *кгс/см²* в возрасте*				Средн. прочность на сжатие, в %, в возр. 3 дн.—3 мес. или 7 дн.—3 мес.	Отношение прочности на сжатие	
	наименование	кол., в % от веса цемента		3 дн.	7 дн.	28 дн.	3 мес.		R_3/R_{28}	R_7/R_{28}
1 : 1, 9 : 3,4	без добавки	—	0,48	257	336	464	489	100	0,55	0,72
350 *кг/м³*	СДБ	0,15	0,41	327	386	531	543	117	0,62	0,73
1 : 2,8 : 5,0	без добавки	—	0,72	—	184	247	276	100	—	0,74
250 *кг/м³*	СДБ	0,25	0,53	—	257	343	356	136	—	0,75
	сульфонол	0,05	0,52	—	182	239	269	98	—	0,76
	мылонафт	0,05	0,51	—	144	192	224	79	—	0,75
	ЦНИПС-1	0,10	0,51	—	156	200	230	83	—	0,78

Бетоны изготовлялись на песке карьера Мяннику ($M_к$=2,5) и щебне карьера Вяо ($M_к$=6,6). Подвижность бетонных смесей по осадке конуса 2—3 *см*.

* Образцы помещались в воду в возрасте 7 дней.

Таблица 7

Водопотребность и прочность на сжатие пластифицированных кукермитцементных бетонов

Состав бетона и расход цемента	Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Прочность на сжатие, *кгс/см²* в возрасте*				Средняя прочность на сжатие, в %, в возр. 7 дн. — 2,5 мес. или 7 дн.—6 мес.	Отношение прочности на сжатие R_7/R_{28}
	наименование	кол., в % от веса цемента		7 дн.	28 дн.	2,5 мес.	6 мес.		
1 : 1,9 : 3,2	без добавок	—	0,47	99	292	312	—	100	0,34
350 *кг/м³*	СДБ	0,20	0,40	139	326	384	—	125	0,43
	сульфонол	0,05	0,38	72	211	237	—	74	0,34
	мылонафт	0,03	0,40	60	173	225	—	64	0,35
1 : 2,9 : 4,9	без добавок	—	0,65	75	201	271	—	100	0,37
250 *кг/м³*	СДБ	0,20	0,59	85	219	284	—	109	0,41
	сульфонол	0,05	0,51	56	151	192	—	74	0,37
1 : 3,6 : 6,3	без добавок	—	0,88	47	109	157	218	100	0,43
200 *кг/м³*	СДБ	0,30	0,72	53	117	174	230	109	0,45
	сульфонол	0,10	0,59	47	110	162	216	100	0,43
	мылонафт	0,05	0,60	37	89	137	188	83	0,42
1 : 4,2 : 7,2	без добавок	—	1,12	26	62	89	126	100	0,42
175 *кг/м³*	сульфонол	0,10	0,68	35	87	127	160	136	0,40
	мылонафт	0,05	0,68	30	73	106	129	114	0,41

Бетоны изготовлялись на базе песка Мяннику ($M_к$=2,7) и щебня Вяо ($M_к$=6,6). Пластичность бетонных смесей по конусу 2 *см*.

* Образцы помещались в воду в возрасте 28 дней.

Таблица 8

Динамический модуль упругости кукермитцементных растворов

Состав раствора	Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Динамический модуль упругости, *кгс/см²* 10—3, в возрасте*							Средн. Ед, в %, в возр. 3 дн. — 18 мес.
	Наименование	кол,. в % от веса цемента		3 дн.	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	
1 : 3	без добавок	—	0,40	110	127	302	389	397	412	415	100
	СДБ	0,10	0,37	146	167	328	407	414	429	438	113
1 : 5	без добавок	—	0,71	52	77	253	307	317	334	338	100
	СДБ	0,15	0,63	65	119	275	320	328	345	348	115
	сульфонол	0,02	0,56	64	98	232	292	300	309	312	102

Растворы изготовлены на песке, состоявшем из 75% вольского песка и 25% мелкого песка карьера Мяннику ($Мк$=1,3). Растворы перемешивались в стандартной мешадке. Подвижность на встряхивающем столике 12,9—13,4 *см*.

* Образцы помещались в воду в возрасте 28 дней.

базе сланцезольного портландцемента превышает более чем в 2 раза прочность раствора без добавки (таблица 3).

Органические пластификаторы эффективнее классического пластификатора — известкового теста. Растворы 1:8 с органическим пластификатором до 1,8 раза прочнее смешанного раствора 1:1:8.

Из пенообразующих пластификаторов при их применении в тощих растворах и бетонах, изготовленных на базе кукермитцемента, наиболее эффективным является сульфонол. В смесях на базе сланцезольного портландцемента влияние сульфонола зависит от способа перемешивания смеси. Смеси, интенсивно перемешанные в бетономешалке при добавлении сульфонола, в среднем на 14% прочнее смесей с добавкой мылонафта или ЦНИПС-1. В противоположность этому, в случае растворов 1:8, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента и перемешанных в стандартной мешалке, более эффективной является добавка ЦНИПС-1.

Оптимальное количество сульфитно-дрожжевой барды в растворах различных составов, изготовленных на базе сланцезольных цементов, составляют 0,10—0,40%, а в бетонах — 0,15—0,30% от веса цемента. Более тощие смеси нуждаются в больших количествах добавки. Оптимальные количества добавки в пересчете на единицу объема смеси мало различаются и не зависят от содержания в смеси цемента. Необходимое количество добавки СДБ в растворах равно 0,70—0,76 *кг/м*^{3} и в бетонах 0,60—0,62 *кг/м*^{3}.

Оптимальным количеством пенообразующих пластификаторов — сульфонола, мылонафта или ЦНИПС-1 — как в растворах, так и в бетонах является 0,02—0,10% добавки от веса цемента. Большие количества добавки относятся к более тощим смесям.

Применение пластификаторов позволяет изготовлять растворы или бетоны с одинаковой прочностью при расходе цемента до 26%, а в среднем на 12% меньше, чем при изготовлении смесей без добавки.

Динамический модуль упругости

Измерение образцов, изготовленных из растворов на базе сланцезольного портландцемента и кукермитцемента, показало, что динамический модуль упругости пластифицированных растворов выше, чем в случае соответствующего раствора без добавки (таблицы 8 и 9).

Между динамическим модулем упругости, прочностью на изгиб и прочностью на сжатие наблюдается линейная зависимость с коэффициентом корреляции 0,86—0,88.

Динамический модуль упругости растворов с добавкой сульфитно-дрожжевой барды в общем выше, чем у растворов, изготовленных с пенообразующими добавками. Пористость растворов, пластифицированных пенообразователями, выше, чем растворов с добавкой СДБ. Образцы с пористым строением имеют более низкие частоту колебаний и вес образцов, что обуславливает уменьшение модуля упругости.

Скорость твердения

Скорость твердения растворов на сланцезольном портландцементе характеризуется отношениями прочностей на сжатие R_1/R_{28} и R_3/R_{28}. Растворы на кукермитцементе, как более медленно твердеющем вяжущем, оцениваются по отношениям прочностей на сжатие R_3/R_{28} и R_7/R_{28}.

Скорость твердения растворов 1:3, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента и пластифицированных оптимальными количествами добавок, на 6—24% выше скорости твердения раствора без добавок (таблица 3). Это может быть вызвано более низким водосодержанием растворов с добавками.

Скорость твердения раствора 1:5, изготовленного на базе того же цемента, определенная по прочности образцов в возрасте 1 дня, под влиянием органических добавок снижается. Слой добавки, адсорбируемый на частицах цемента, препятствует протеканию реакций между цементом и водой. Расход

Таблица 9

Динамический модуль упругости сланцезольно-портландцементных растворов 1 : 5

Пластифицирующая добавка		Динамический модуль упругости, *кгс/см²* 10^{-3}, в возрасте*					Средн. $E_д$, в %, в возр. 7 дн. — 12 мес.
наименование	кол., в % от веса цемента	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	12 мес.	
без добавок	—	201	242	285	295	306	100
СДБ	0,25	243	282	298	313	320	111
сульфонол	0,05	234	265	278	291	292	104

Растворы изготовлялись на вольском песке и перемешивались в бетономешалке принудительного действия. Подвижность растворов на встряхивающем столике 13—14 *см*.

* Образцы помещались в воду в возрасте 7 дней.

добавки (часть от веса цемента) при пластификации более тощих растворов выше, а слой адсорбированной цементом добавки — толще. Скорость твердения больше всего снижается при добавлении СДБ. Так, скорость твердения раствора 1:5, изготовленного с оптимальным количеством этой добавки, по прочности однодневных образцов в 3 раза ниже скорости твердения раствора без добавки (таблица 3). При пенообразующих же добавках отрицательное влияние на R_1/R_{28} минимально (до 5%), что объясняется слабой адсорбцией данных добавок цемента. Наблюдались даже случаи положительного влияния этих добавок. Абсолютные значения прочностей растворов, изготовленных с пенообразующими пластификаторами, после 1 дня твердения были во всех случаях на 15—43% выше соответствующих прочностей растворов без добавок. Лучшие результаты достигаются при применении пластификатора ЦНИПС-1 или сульфонола.

Отношение прочностей растворов на сланцезольном портландцементе 1:5 и 1:8 после трехдневного и 28-дневного твердения при применении всех типов органических добавок больше (до 38%) отношения прочностей таких же растворов без добавок. Более высокие показатели дает СДБ. Следовательно, гидрофильная пленка, адсорбируемая цементом, в первые 1—2 дня препятствует протеканию процесса твердения, но в последующие дни активизирует его.

Подобное явление отмечалось также в процессе твердения портландцементных растворов с добавкой СДБ [2].

Добавка извести уменьшала скорость твердения раствора 1:8.

Соотношение прочностей R_3/R_{28} пластифицированных кукермитцементных растворов 1:3 и 1:5 примерно в 1,4 раза больше соотношения прочностей кукермитцементных растворов без добавки (таблица 5). При этом более действенными по сравнению с СДБ являются пенообразующие добавки. По соотношению прочностей R_7/R_{28} СДБ, наоборот, более эффективна, чем пенообразующие добавки.

Сравнение величин динамического модуля упругости образцов раствора также показывает, что пластификаторы оказывают благоприятное действие на скорости твердения растворов 1:5 как на сланцезольном портландцементе, так и на кукермитцементе после их 3—28-дневного твердения (таблицы 8 и 9).

Из данных, приведенных в таблицах 6 и 7, видно, что скорость твердения пластифицированных бетонов также выше, чем в случае бетонов без добавки.

О передозировке добавок

При количествах добавки, превышающих оптимальные, происходит дальнейшее снижение водопотребности раствора, но одновременно существенно увеличивается пористость раствора, в результате чего снижается прочность на сжатие (таблица 10).

В инструкции о кладочных растворах (СН 43—59) имеется требование, чтобы объемный вес раствора под влиянием органических пластификаторов не снижался более, чем на 6%. Результаты изучения растворов, изготовленных на базе слан-

Таблица 10

Влияние пластифицирующих добавок на водопотребность, воздухововлечение и прочность на сжатие раствора 1:5 на сланцезольном портландцементе

Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Воздухововлечение смеси, в %	Прочность на сжатие *кгс/см*², в возрасте *			Средн. прочн. на сж., в %, в возрасте 1, 3, 7, 28 дней, 3 мес. и 6 мес.
наименование	кол., в % от веса цемента			1 дн.	3 дн.	28 дн.	
Без добавки	—	0,78	12	19,6	54	98	100
СДБ	0,10	0,69	14	17,4	68	105	110
	0,15	0,66	17	15,2	69	107	111
	0,25	0,55	19	9,2	84	126	118
	0,40	0,47	25	0,9	83	124	105
	0,75	0,40	29	0	49	83	74
	1,50	0,40	31	0	4,4	3,1	6
Сульфонол	0,01	0,67	15	22	71	110	119
	0,02	0,67	16	23	75	112	121
	0,05	0,64	17	20	71	118	116
	0,10	0,62	18	19	70	117	113
ЦНИПС-1	0,05	0,58	21	23	76	115	118
	0,10	0,55	23	28	79	116	125
	0,20	0,52	25	22,5	73	89	102

Растворы изготовлены на вольском песке и перемешивались в стандартной мешалке. Подвижность растворов на встряхивающем столике 12,5—13,5 *см*.

* Образцы помещались в воду в возрасте 3 дней.

цезольных вяжущих, показали, что объемный вес ряда растворов уменьшался под влиянием количеств добавки, оказавшихся оптимальными по показателям прочности, тем больше, чем более тощей была смесь. При этом объемный вес смеси уменьшался в зависимости от ее состава на 2—10%. Исходя из этого, оптимальное количество добавки нельзя определять только по уменьшению объемного веса смеси.

Влияние больших количеств добавки на снижение прочности особенно заметно при СДБ. Итак, большое количество СДБ замедляет нарастание прочности раствора в течение первых суток твердения. Так, при растворе 1:5 с подобной добавкой в возрасте 1 дня даже не завершилось схватывания, в то время как прочность раствора без добавок была до 20 *кгс/см*^{2} (таблица 10). Прочность раствора, изготовленного с количеством добавки СДБ, в 6 раз превышающем оптимальное (1,5% в растворе 1:5), составляла после различной продолжительности твердения всего 0—8% от прочности раствора без добавки и 0—5% прочности раствора, изготовленного с оптимальным количеством добавки. При использовании количеств СДБ, вдвое превышающих оптимальное, прочность на сжатие растворов 1:3 и 1:5, изготовленных на базе сланцезольных цементов, выше, чем прочность раствора того же состава, но без добавки, и на 10% ниже средней прочности раствора, изготовленного с оптимальным количеством добавки (таблица 10).

Передозировка пенообразующих добавок менее опасна, чем передозировка добавки СДБ. При передозировке пенообразующей добавки в количестве, превышающем в 5 раз оптимальное, прочность однодневного раствора уменьшилась на 17% и средняя прочность образцов, твердевших от 1 дня до 6 месяцев, уменьшилась на 7% (растворы с добавкой сульфонола в таблице 10).

Выводы

1. Водопотребность растворов на сланцезольном цементе можно путем добавки пластификаторов уменьшить на половину.

Пластифицирующее влияние пенообразующих добавок больше в случае интенсивного перемешивания смесей. Влияние добавки СДБ не зависит от способа перемешивания смеси.

Пластифицирующее влияние добавки СДБ зависит кроме пептизирующего действия в значительной степени и от количества воздуха, образовавшегося в смеси под действием добавки.

2. Прочность пластифицированных сланцезольно-цементных растворов и бетонов в 1,1—2,2 раза выше прочности соответствующего раствора и бетона без добавки. Добавки более эффективны при сравнительно тощих бетонах или растворах.

Пенообразующие добавки увеличивают скорость твердения сланцезольно-цементных смесей. Добавка СДБ в первые 1—2 дня замедляет процесс твердения. В последующем периоде добавка СДБ влияет на твердение ускоряюще.

Влияние пластификаторов на прочность бетонов и растворов, твердевших от 6 до 12 месяцев, было менее эффективно, чем прочность тех же смесей, твердевших 3—28 дней.

3. В жирных бетонах (с расходом цемента более 200 *кг/м*^{3}) в растворах (цемента свыше 350 *кг/м*^{3}) при всех цементах следует использовать в качестве пластификатора СДБ. В тощих бетонах и растворах (цемента от 185 до 200 *кг/м*^{3}) наиболее эффективными являются пенообразующие добавки. В растворах со средним расходом (200—350 *кг/м*^{3}) сланцезольного портландцемента наиболее эффективной является добавка СДБ, а при кукермитцементе — пенообразующие добавки.

Из пенообразующих пластификаторов в кукермитцементных смесях наиболее эффективной является добавка сульфонола, а в смесях на базе сланцезольного портландцемента — препарат ЦНИПС-1, хотя также хорошие результаты в последнем случае дают сульфонол и мылонафт.

4. Оптимальным количеством СДБ является 0,1—0,4%, для пенообразующих добавок 0,02—0,10% от веса цемента. Более тощие смеси нуждаются в больших количествах добавок.

5. Использование пластификаторов позволяет снижать расход цемента в растворах и бетонах в среднем на 12%.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Хигерович. Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки. Промстройиздат, М., 1957.
2. В. Н. Юнг, Б. Д. Тринкер. Поверхностно-активные гидрофобные вещества и электролиты в бетонах. Госстройиздат, М., 1960.
3. Р. А. Сойдра. Влияние некоторых пластифицирующих добавок на свойства кукермитового раствора. Сб. научных трудов Эст. с/х академии, № 11, Тарту, 1959.
4. Р. А. Сойдра. Пенообразователь из сланцевого масла в качестве пластификатора раствора. «Строительство и архитектура» (на эст. яз.) № 1, 1963.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 245 1966

УДК 666.951.6

В. Х. Кикас, Р. А. Сойдра

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ РАСТВОРОВ И БЕТОНОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА БАЗЕ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

В данной статье приводятся результаты исследований по повышению морозостойкости растворов и бетонов, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента и кукермитцемента, при помощи различных поверхностноактивных пластификаторов.

Использованные материалы

Сланцезольные портландцементы изготовлялись из портландцементного клинкера цементного завода «Пунане Кунда» и мельчайшей фракции летучей сланцевой золы Прибалтийской ГРЭС. Использовались 4 вида сланцезольных портландцементов, помолотых осенью 1963 г. на цементном заводе «Пунане Кунда» или на шаровой мельнице научно-исследовательской лаборатории строительных материалов ТПИ. Кукермитцементы (5 различных видов) размалывались на лабораторной шаровой мельнице.

Портландцемент, применявшийся для сравнения со сланцезольным цементом, размалывался из клинкера, использовавшегося в сланцезольных цементах также на лабораторной шаровой мельнице.

В качестве заполнителя при изготовлении растворов применялся вольский песок и песок карьера Мяннику* трех различных гранулометрических составов ($Мк=1{,}3$; 2,3 и 2,6). В качестве заполнителей в бетоне использовались крупный песок карьера Мяннику* и щебень карьера Вяо* (с размером зерен до 20 *мм*, $Мк=6{,}6$).

Поверхностноактивные пластифицирующие добавки:

1. Сульфитно-дрожжевая барда (СДБ), которая является

* Около гор. Таллина.

отходным продуктом Таллинского целлюлозно-бумажного комбината.

2. Мылонафт — третьесортная продукция Краснодарского завода.

3. Пластификатор ЦНИПС-1 — продукция Ветлужского лесохимического комбината.

4. Сланцевый сульфонол — пенообразователь, синтезированный на базе сланцевой смолы, опытная партия которого изготовлена на Кивиылиском химкомбинате.

Методика опытов

Морозостойкость раствора оценивалась по изменению прочности на сжатие и динамического модуля упругости. Прочность на сжатие определялась при помощи образцов размером 4×4×4 *см*, а динамический модуль упругости на образцах 4×4×16 *см*. Морозостойкость бетонов оценивалась по изменению прочности на сжатие образцов 7×7×7 *см*. Показатели прочности бетонов приводились путем пересчета к показателям кубиков с нормальными размерами (20×20×20 *см*).

Морозостойкость образцов определялась в различных возрастах, начиная с 28 дней до 6 месяцев.

Образцы замораживались в термокамере МНС-250. Температура воздуха в камере была равна —20°С, температура воды для оттаивания — от +9 до +15°С. Продолжительность циклов замораживания и оттаивания равнялась 6 часам.

Коэффициент морозостойкости определялся путем сравнения прочности образцов, подвергавшихся испытанию на морозостойкость, с прочностью образцов эквивалентного возраста, но твердевших в воде. При отсутствии данных, необходимых для определения эквивалентной прочности, коэффициент морозостойкости определялся также путем сравнения прочностей бетонов после их испытания на морозостойкость с их прочностью перед испытанием.

Морозостойкими считались образцы, прочность на сжатие которых снижалась после испытания не более чем на 25% (ГОСТ 4800-59 и 5802-51). За критическую границу динамического модуля упругости принималось, по данным С. Шестоперова [1], 60% от модуля упругости не подвергавшихся замораживанию образцов.

Так как морозостойкость бетонов зависит в основном от морозостойкости содержащегося в них раствора [2], то с целью уменьшения объема образцов большая часть их изготовлялась из раствора.

Результаты определения морозостойкости

Проведенные исследования показали, что морозостойкость растворов и бетонов, изготовленных с органическими пластификаторами, во всех случаях (всего 358 растворов и 42 бетона различного состава) выше морозостойкости растворов или бетонов того же состава, но без добавок. В таблицах 1—6 приведены результаты исследования пластифицированных смесей с оптимальными величинами добавок.

В таблице 1 приведены данные о морозостойкости растворов, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента, кукермитцемента, портландцемента и вольского песка. Из приведенных данных видно, что морозостойкость растворов из сланцезольного портландцемента с пластифицирующими добавками и без них в 1,3—2 раза выше морозостойкости растворов того же состава, изготовленных на базе портландцемента. Растворы 1:5 с пластифицированными добавками выдерживали по прочности на сжатие в 5—12 раз большее количество циклов замораживания, чем растворы 1:4,5, изготовленные из того же цемента, но без добавки (которые выдерживали в зависимости от цемента 8—20 циклов), и в 1,4—4 раза больше, чем растворы без добавок 1:3.

При сравнении влияния замораживания на кубические и призматические образцы видно, что все стороны кубов разрушаются почти одинаково. У призматических же образцов того же состава разрушались только торцы. Средняя часть продольных граней, т. е. основная часть массы призм, оставалась сравнительно целой и выдерживала большее количество циклов замораживания.

Исходя из изменений динамического модуля упругости ($E_д$) призматических образцов, действие пластифицирующих добавок на морозостойкость растворов оказывается большим, чем при ее оценке по прочности на сжатие. Если морозостойкость растворов 1:3 без добавок, определенная по изменениям $E_д$, равнялась в зависимости от цемента 35—37 циклам, то морозостойкость пластифицированных растворов 1:5 была в 3—14 раз выше, достигая 500 циклов и более (таблица 1). По сравнению с раствором 1:4,5 без добавок, пластифицированные растворы 1:5 выдерживали в 10—50 раз большее количество циклов замораживания.

Образцы из раствора без добавок, прочность которых снижалась ниже критической границы, были по внешнему виду целыми и у них не наблюдалось потерь веса (таблица 1). Это говорит об их внутренних разрушениях. Наоборот, пластифицированные растворы сохраняли свою прочность и при наличии сравнительно больших поверхностных разрушений, после

Водопотребность, водопоглощение и морозостойкость с пластифициро

Цемент	Состав раствора	Пластифицирующая добавка: наименование	Пластифицирующая добавка: кол-во, в %, веса цемента	Водоцементное отношение	Водопоглощение, в %: обычное*	Водопоглощение, в %: при пониженном давлении**	Увеличение водопоглощения под влиянием низкого давления по сравн. с обычн. водопогл., в %
Портланд-	1 : 3	без добавки	—	0,48	9,5	10,1	6,3
цемент	1 : 4,5	„ „	—	0,78	10,8	12,7	17,5
	1 : 5	СДБ	0,25	0,60	8,0	10,1	26
	1 : 5	сульфонол	0,05	0,53	7,8	13,3	71
	1 : 5	мылонафт	0,04	0,55	7,4	13,6	84
Сланцезольный	1 : 3	без добавки	—	0,44	8,6	9,0	4,7
портландцемент	1 : 4,5	„ „	—	0,70	10,4	11,7	12,5
	1 : 5	СДБ	0,25	0,57	7,4	8,6	16
	1 : 5	сульфонол	0,05	0,50	5,9	8,6	46
	1 : 5	мылонафт	0,04	0,51	6,1	9,3	52
Кукермит-	1 : 3	без добавки	—	0,42	8,1	8,6	6,2
цемент	1 : 4,5	„ „	—	0,70	10,3	11,4	10,5
	1 : 5	СДБ	0,20	0,67	9,2	10,0	8,7
	1 : 5	сульфонол	0,03	0,49	7,6	14,2	87
	1 : 5	мылонафт	0,04	0,49	6,9	15,4	123

Цементы изготовлялись из того же клинкера портландцемента и золы, раторной шаровой мельнице.

Растворы изготовлялись с вольским песком и перемешивались в бе- Растворы твердели до замораживания и определения водопоглощения

* Образцы высушивались до постоянного веса при температуре 100°С

** Высушенные и хранившиеся 4 дня в воде образцы кипятились 5

Таблица 1

растворов, изготовленных на базе различных цементов ванными добавками

Кубы 4×4×4 *см*				Призмы 4×4×16 *см*				
количество циклов замораживания	Прочность на сжатие			количество циклов замораживания	динамический модуль упругости			Потери веса после замораживания
	до замораживания, *кгс/см²*	после замораживания			до замораживания *кгс/см²* × 10^{-3}	после замораживания		
		кгс/см²	% от прочности образца в экв. возрасте			*кгс/см²* × 10^{-3}	% от прочности образца, в экв. возр.	
35	268	210	77	40	344	206	59	0
13	115	88	75	15	242	148	61	0
75	112	87	77	325	224	152	62	11
75	101	78	75	400	206	143	67	15
100	100	79	77	500	190	164	82	12
70	297	236	75	75	382	229	59	0
20	152	119	77	20	277	161	58	0
100	139	112	78	375	282	178	60	11
120	142	113	73	500	273	202	71	10
175	141	113	77	500	225	200	82	7,0
25	189	149	77	35	316	199	62	0
8	89	67	75	10	233	143	61	0
50	75	60	76	100	227	152	63	0
100	81	85	98	500	211	222	96	7,0
100	68	72	99	500	167	187	96	6,3

отобранной из одной котельной установки, и подвергали помолу на лабо-

тономешалке принудительного действия.

7 дней во влажном воздухе и затем 21 день в воде.

и хранились затем 4 дня в воде.

часов.

Таблица 2

Влияние пластифицирующих добавок на морозостойкость растворов, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента и песка карьера Мяннику

Состав раствора	Пластифицирующие добавки: наименование	Пластифицирующие добавки: количество, в % от веса цемента	Водоцементное отношение	Кубики 4×4×4 см. Прочность на сжатие: до замораживания кгс/см²	Кубики 4×4×4 см. Прочность на сжатие: после 50 циклов замораживания: кгс/см²	Кубики 4×4×4 см. Прочность на сжатие: после 50 циклов замораживания: % от первонач. прочности	Призмы 4×4×16 см: Количество циклов замораживания	Призмы 4×4×16 см: динам. модуль упругости: до замораживания, в кгс/см² ×10⁻³	Призмы 4×4×16 см: динам. модуль упругости: после замораживания: кгс/см² ×10⁻³	Призмы 4×4×16 см: динам. модуль упругости: после замораживания: % Едэкв
1 : 4	без добавки	—	0,69	209	142	68	70	285	174	60
1 : 5	без добавки	—	0,97	82	0*	0	25	201	128	63
	СДБ	0,25	0,70	102	109	107	500	213	234	99
	сульфонол	0,10	0,78	104	86	83	175	212	132	61
	мылонафт	0,05	0,73	103	114	111	500	216	219	93
	ЦНИПС-1	0,10	0,60	108	118	109	500	204	213	99

Растворы изготовлялись из промышленного цемента и песка карьера Мяннику с $Мк=2{,}3$ в стандартной мешалке.
Пластичность растворов на встряхивающем столике 12,5—13,5 см.
Растворы твердели до замораживания 3 дня во влажном воздухе и затем 25 дней в воде.

* Образцы выдерживали 10 циклов замораживания.

Таблица 3

Влияние пластифицирующих добавок на водопотребность, водопоглощение и морозостойкость раствора из сланцезольного портландцемента

Состав раствора	Пластифицирующие добавки: наименование	Пластифицирующие добавки: количество, в %	Водоцементное отношение	Водопоглощение: при обычных условиях	Водопоглощение: при пониженном давлении	Увеличение водопоглощения под влиянием пониженного давления по сравн. с обычн. водопоглощением, %	Количество циклов замораживания	Прочность на сжатие: до замораживания, кгс/см²	Прочность на сжатие: после замораживания, кгс/см²	Прочность на сжатие: после замораживания, в % от первонач. прочн.
1 : 3	без добавок	—	0,45	8,0	8,2	2,5	25	288	218	76
							75		64	22
	СДБ	0,15	0,38	6,3	6,5	3,2	75	300	266	89
	ЦНИПС-1	0,05	0,41	6,1	6,6	8,2	75	240	247	103
1 : 5	без добавок	—	0,78	10,0	11,1	11	7	98	72	74
							50		0	0*
	СДБ	0,25	0,55	7,2	8,1	12,5	50	126	120	95
	сульфонол	0,05	0,64	8,2	10,4	27	50	118	86	73
	мылонафт	0,05	0,60	7,2	9,2	28	50	114	112	98
	ЦНИПС-1	0,10	0,55	6,8	8,4	24	50	116	109	94
1 : 8	без добавок	—	1,40	11,4	15,4	35	35	20,5	0	0*
	СДБ	0,40	0,82	7,3	14,6	100	35	35	41	117
	мылонафт	0,10	0,94	7,7	15,8	105	35	44	43	98
	ЦНИПС-1	0,20	0,72	6,2	11,4	84	35	47	48	102

Цемент — промышленный сланцезольный портландцемент.

Песок для раствора — вольский. Растворы изготовлялись в стандартной мешалке.

Образцы твердели перед замораживанием из раствора: 1 : 3 — 1 день во влажном воздухе +27 дней в воде.
1 : 5 — 3 дня „ +25 дней в воде.
1 : 8 — 7 дней „ +21 день в воде.

Примечание: Цементный клинкер содержал 1,5% свободной извести. Поэтому абсолютные значения морозостойкости более чем в 2 раза ниже приведенных в таблице 1, где для изготовления цементов использовался клинкер, содержавший 0,5% свободной извести.

* Полностью разрушился.

Таблица 4

Водопотребность, водопоглощение и морозостойкость кукермитцементных растворов 1:5 различной пластичности

Пластичность на встряхивающем столике, *см*	Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Водопоглощение, %*	Прочность на сжатие		
	наименование	кол-во, в % от веса цемента			до замораживания, в *кгс/см²*	после 50 циклов замораживания	
						в *кгс/см²*	в % от первонач. прочн.
11	без добавок	—	0,62	5,5	96	51	53
	СДБ	0,20	0,52	4,4	104	107	103
	сульфонол	0,04	0,44	4,1	94	99	105
	мылонафт	0,04	0,45	4,2	80	83	104
18	без добавок	—	0,85	7,3	66	0	0**
	СДБ	0,20	0,73	5,0	82	73	89
	сульфонол	0,04	0,69	—	66	55	83
	мылонафт	0,04	0,68	5,0	59	51	86

* Водопоглощение определялось на образцах, подвергавшихся высушиванию в течение 18 дней при температуре +20°С.

**Потери в весе 51%.

Растворы изготовлялись на вольском песке в стандартной мешалке. Образцы хранились до испытания на морозостойкость 28 дней во влажном воздухе и 2 в воде.

6—16% потерь в весе. Это обстоятельство показывает, что у пластифицированных растворов сохраняется внутренняя структура образцов и после большего количества (500) циклов замораживания. К этому присоединяется устойчивость динамического модуля упругости.

Определяя морозостойкость различных растворов по их потерям в весе, видно, что пластифицированные растворы 1:5 выдерживали в 5—16 раз больше циклов замораживания, чем растворы без добавок 1:4,5 (которые выдерживали в зависимости от цемента от 25—75 циклов) и в 1,7—5 раз больше, чем растворы без добавок 1:3.

В таблице 2 приведены результаты испытаний на морозостойкость растворов, изготовленных из промышленного сланцезольного портландцемента и песка карьера Мяннику. Также из этих результатов явствует, что пластифицированные растворы обладают в несколько раз большей морозостойкостью. Это особенно видно по показателям $E_д$, по которым пластифицированные растворы выдерживали свыше 20 раз большее количество циклов замораживания, чем растворы такого же состава без добавок. Динамический модуль упругости образ-

цов из пластифицированного раствора 1:5 составлял после 500 циклов замораживания до 99% от модуля упругости контрольного образца эквивалентного возраста.

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что органические пластификаторы эффективны в растворах с достаточно различным содержанием цемента. Однако морозостойкость более тощих растворов (1:5 и 1:8) пластификаторы повышали в 2 раза больше, чем растворов 1:3. Влияние пластификаторов на водопотребность и прочность более тощих растворов было также более значительным. Растворы 1:8, изготовленные с пластификаторами, выдерживали в 1,5 раза большее количество циклов замораживания, чем раствор 1:3 без добавки.

Поверхностноактивные добавки оказались эффективными также в случае растворов с довольно различными пластическими свойствами (таблица 4). Однако добавки увеличивают морозостойкость растворов с высокой пластичностью примерно в 1,5 раза больше, чем в случае полужестких растворов.

Морозостойкость растворов зависит от возраста образцов. Морозостойкость образцов из кукермитцементного раствора в 28-дневном возрасте была в 2 раза выше морозостойкости растворов в возрасте 6 месяцев. И это несмотря на то, что прочность образцов в возрасте 6 месяцев была в среднем в 2 раза выше, чем у образцов в 28-дневном возрасте (таблица 5). Причиной этого может быть более интенсивное твердение образцов меньшего возраста во время испытаний на морозостойкость. Эффективность добавок ощущалась сильнее в растворах большего возраста.

По данным В. Стольникова [3] подобные особенности в действии пластификаторов встречаются и у бетонов из портландцемента.

Морозостойкость растворов зависит от гранулометрического состава песка. Сравнивались морозостойкости кукермитцементных растворов 1:5 из вольского песка, состоящего из узкой зерновой фракции, крупного песка карьера Мяннику, содержащего зерна всех фракций, и мелкого песка карьера Мяннику, содержащего только мелкую фракцию. Выяснилось, что более высокой морозостойкостью обладали растворы на мелком песке и наименьшей морозостойкостью — растворы на вольском песке, при этом несмотря на то, что прочность растворов на вольском песке была до испытания на морозостойкость в 1,2—1,7 раза больше и водопоглощение в 1,8—1,9 раза меньше, чем у изготовленных на мелком песке растворах (таблица 5). Высокая морозостойкость раствора, изготовленного на мелком песке, могла быть обусловлена мелкопористой структурой этого раствора.

Таблица 5

Водопотребность водопоглощения и морозостойкости кукермитцементных растворов 1 : 5, изготовленных с различными песками

Песок	Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Водопоглощение, в % *	Прочность на сжатие отвердевших образцов					
					28 дн. во влажн. воздухе и 2 дня в воде			28 дн. во влажн. возд. и 5 мес. в воде		
	наименование	кол., в % от веса цемента			до замораживания, кгс/см²	после 100 циклов замораживания		до замораживания, кгс/см²	после 500 циклов замораживания	
						кгс/см²	в % от первонач. прочности		кгс/см²	в % от первонач. прочности
Вольский	без добавок	—	0,68	6,4	80	10,6**	13	160	2,1***	1,3
	СДБ	0,20	0,58	5,3	90	78	87	169	103	61
	сульфонол	0,05	0,50	5,2	85	75	88	166	112	68
Мяннику, крупный $Мк=2,6$	без добавок	—	0,85	9,1	72	52	72	152	3,1****	2,0
	СДБ	0,20	0,72	7,3	86	92	107	180	144	80
	сульфонол	0,05	0,65	6,6	84	98	117	175	140	80
	мылонафт	0,04	0,63	6,6	83	94	113	174	144	83
Мяннику, мелкий $Мк=1,3$	без добавок	—	1,00	11,3	48	47	98	117	78	67
	СДБ	0,20	0,90	10,0	61	68	112	138	105	76
	сульфонол	0,05	0,83	9,5	65	73	112	146	109	75
	мылонафт	0,04	0,84	9,4	61	70	115	136	103	76

Растворы изготовлялись в стандартной мешалке. Пластичность на встряхивающем столике 12,5—13,5 *см*.

* Водопоглощение определялось у образцов, сушившихся в течение 18 дней при температуре +20°С.
** потери в весе 36%, *** потери в весе 42%, **** потери в весе 46%.

Таблица 6

Влияние пластифицирующих добавок на водопотребность, водопоглощение и морозостойкость кукермитцементных бетонов

Состав смеси (Ц:П:К)	Расход цемента, в *кг/м³*	Пластифицирующие добавки		Водоцементное отношение	Водопоглощение, в %	Число циклов замораживания	Прочность на сжатие		
		наименование	кол-во, в %				до замораживания, *кгс/см²*	после замораживания, *кгс/см²*	после замораживания, % от первонач. прочности
1:1,9:3,2	350	без добавок	—	0,47	—	100	312	237	76
		СДБ	0,10	0,44	—	150	337	280	83
		сульфонол	0,05	0,38	—	150	237	288	122
		мылонафт	0,03	0,40	—	150	225	227	101
1:2,9:4,9	250	без добавок	—	0,65	—	75	271	176	65
1:3,6:6,3	200	без добавок	—	0,88	7,3	75	157	28	18
		СДБ	0,30	0,72	5,7	75	174	173	99
		сульфонол	0,10	0,59	5,2	75	162	160	99
		мылонафт	0,05	0,60	5,0	75	137	126	92
1:4,2:7,2	175	без добавок	—	1,12	7,6	75	89	0	0*
		сульфонол	0,10	0,69	5,2	75	127	112	88
		мылонафт	0,05	0,68	5,1	75	106	93	88

Пластичность бетонов по конусу 2 *см*.
Образцы твердели до замораживания 30 дней во влажном воздухе +45 дней в воде.

* Образцы полностью разрушились.

Таблица 7

Средние и предельные значения коэффициентов морозостойкости сланцезольно-цементных растворов и бетонов с различными составами

Цемент	Пластифицирующая добавка	Коэффициент морозостойкости		
		мин.	макс.	средний
Сланцезольный портланд-цемент	без добавок	0	45	20
	СДБ	75	131	89
	сульфонол	14	126	73
	мылонафт	18	137	95
	ЦНИПС-1	71	110	98
Кукермит-цемент	без добавок	0	98	18
	СДБ	50	130	86
	сульфонол	52	135	105
	мылонафт	74	142	108
	ЦНИПС-1	81	124	106

В таблице приведены опытные данные растворов и бетонов пластифицированных оптимальными количествами добавок.

Общее количество коэффициентов морозостойкости 238.

Пластиф.ицирующие добавки повышали морозостойкость растворов при всех видах песка. Однако эффективность добавок была относительно меньшей при растворах на мелком песке. Их морозостойкость увеличивалась под влиянием добавок на 12—18%, в то время как морозостойкость растворов на крупном песке карьера Мяннику повышалась более чем в 1,5 раза, а при вольском песке — более чем в 7 раз.

Морозостойкость кукермитцементных бетонов увеличивалась под влиянием добавок в 2—4 раза (таблица 6). Морозостойкость кукермитцементных бетонов при небольшом расходе цемента (только 175 *кг/м*^{3}), но с поверхностноактивной добавкой, удовлетворяла требованиям, предъявленным к гидротехническим бетонам ($M_{рз} \geqslant 50$). Прочность бетона с пластифицирующей добавкой и расходом кукермитцемента в 175 *кг* уменьшалась под действием 75-кратного замораживания меньше, чем у бетона без добавок, но с расходом цемента в 250 *кг*.

Эффективность различных добавок на морозостойкость растворов и бетонов, изготовленных на базе различных цементов, не была одинаковой (таблицы 1—6). Сравнивая морозостойкость всех изготовленных растворов и бетонов видно, что на растворы и бетоны, изготовленные на базе сланцезольного

портландцемента, влияли в среднем с одинаковой эффективностью добавки мылонафта и пластификатора ЦНИПС-1 (таблица 7). Морозостойкость образцов, изготовленных с сульфитно-дрожжевой бардой и с сульфонолом, была соответственно ниже предыдущих в среднем на 8 и 24%. Добавка сульфонола оказалась более эффективной при смесях, приготовлявшихся в бетономешалках принудительного действия (таблица 1).

Морозостойкость растворов и бетонов с кукермитцементом увеличивалась под влиянием добавки сульфонола, мылонафта или ЦНИПС-1 в среднем одинаково. Влияние сульфитно-дрожжевой барды было в среднем на 19% слабее.

Влияние добавок на растворы и бетоны из кукермитцемента примерно в 1,3 раза значительнее, чем в случае сланцезольного портландцемента.

Так как водопотребность растворных и бетонных смесей и водопоглощение изделий в общем тем меньше, чем выше содержание в смеси пластификатора, то можно было ожидать, что повышение содержания добавки будет давать большую морозостойкость. Однако из данных таблицы 8 видно, что уменьшение прочности кукермитцементного раствора при большем количестве добавки сопровождается также понижением морозостойкости. Кроме того, нерационально применять добавки в небольших количествах, когда влияние на морозостойкость оказывается недостаточным или вообще не проявляется.

Оптимальным количеством сульфитно-дрожжевой барды как в растворе, так и в бетоне является 0,10—0,40% добавки от веса цемента. Оптимальным количеством пенообразующих пластификаторов сульфонола или мылонафта 0,03—0,10%, ЦНИПС-1 0,1—0,2% добавки от веса цемента. Большие количества добавок следует употреблять в более тощих смесях. Видно, что оптимальные количества добавок, необходимые для изготовления морозостойкой смеси, в некоторых случаях одинаковы, но в общем в 1,5—2 раза больше количеств добавок, оптимальных для достижения большей прочности. Большие количества добавок целесообразно применять при использовании пенообразующих пластификаторов.

Таблица 8

Водопотребность, водопоглощение и морозостойкость кукермитцементных растворов, изготовленных с различными количествами пластифицирующих добавок

Состав раствора	Пластифицирующая добавка		Водоцементное отношение	Водопоглощение, в %	Прочность на сжатие		
	наименование	кол., в % от веса цемента			До замораживания, кгс/см²	после 50 циклов замораживания, кгс/см²	после 50 циклов замораживания, % от первонач. прочности
1 : 3	без добавок	—	0,43	-8,1	189	91	48*
1 : 5	без добавок	—	0,71	9,6	71	0	0**
	сульфитно-дрожжевая барда (СДБ)	0,05	0,65	9,0	73	0	0***
		0,10	0,64	8,9	75	64	85
		0,15	0,62	—	77	68	88
		0,20	0,61	8,8	79	72	91
		0,30	0,59	8,6	65	56	86
		0,40	0,59	8,2	63	51	81
	сульфонол	0,01	0,59	7,9	71	64	90
		0,02	0,53	7,2	88	87	99
		0,05	0,50	6,7	85	85	100
		0,10	0,54	6,8	78	59	76
	мылонафт	0,01	0,55	7,5	72	71	99
		0,02	0,52	7,3	74	76	102
		0,05	0,51	6,6	80	82	102
		0,10	0,54	6,2	70	73	104
		0,25	0,58	5,2	67	60	89
	ЦНИПС-1	0,05	0,58	8,2	69	66	96
		0,10	0,52	7,6	72	70	97
		0,20	0,50	7,3	58	60	103
		0,50	0,47	6,1	43	34	80

Растворы изготовлялись с вольским песком и перемешивались в стандартной мешалке. Пластичность растворов на встряхивающем столике 12,5—13,5 *см*. Растворы твердели до замораживания и определения водопоглощения 5 дней во влажном воздухе и 23 дня в воде.

* Образцы выдерживали 35 циклов замораживания.
** Образцы полностью разрушились; выдержали 8 циклов.
*** Образцы полностью разрушились; выдержали 20 циклов.

О зависимости между водоцементным отношением, водопоглощением и морозостойкостью

Действие поверхностноактивных добавок, связанное с повышением морозостойкости, вытекает из их пластифицирующего влияния, т. е. влияния, уменьшающего водопотребность [4]. Сравнение водоцементных отношений и показателей морозостойкости растворов одного состава, изготовленных как без добавок, так и с пластифицирующими добавками, показывает на связь между ними (таблицы 1—6). Отмечается также зависимость между водопотребностью и морозостойкостью непластифицированных растворов или бетонов, изготовленных при различных отношениях цемента и заполнителя (таблицы 3 и 6).

Однако не установлена зависимость между показателями, характеризующими пластифицированные смеси и смеси различного состава без добавок. Например, жирные смеси без добавок (1:3) обладали меньшей водопотребностью, но и более низкой морозостойкостью, чем более тощий, но пластифицированный из растворов 1:5 или 1:8, водоцементное отношение которого было в 1,5—2 раза больше, чем у первого (таблица 3). Нет также связи между водопотребностью и морозостойкостью смесей, изготовленных на базе песка с различным гранулометрическим составом (таблица 5).

Влияние пластификаторов на водопотребность смесей нельзя считать основным фактором, от которого зависит морозостойкость.

Под влиянием поверхностноактивных, в особенности гидрофобных добавок уменьшается водопоглощение растворов и бетонов (таблицы 1 и 3—6). Это следует считать вторым существенным фактором влияния на морозостойкость. Из результатов проведенных исследований видно, что в некоторых случаях между водопоглощением и морозостойкостью раствора наблюдается линейная зависимость (таблицы 1 и 4). Однако при сравнении большинства результатов такой зависимости обнаружено не было. Следовательно, общей зависимостью между водопоглощением и морозостойкостью растворов и бетонов, изготовленных на базе сланцезольных вяжущих, не наблюдается. Это выявилось в настоящей работе в особенности при сравнении свойств растворов различного состава (таблица 3). Растворы, изготовленные на мелком песке, обладают относительно большим водопоглощением, но и высокой морозостойкостью. Отсутствие общей закономерности вызвано тем обстоятельством, что морозостойкость зависит не только от водопоглощения, но и от характера пор бетона [2].

Морозостойким можно считать материал, поры которого заполняются водой неполностью. Для определения степени заполнения пор водой сравнивалось водопоглощение различных растворов в нормальных условиях и при пониженном давлении. Водопоглощение определялось на твердевших в воде образцах 28-дневного возраста. Эти образцы сушились при температуре 100°С до постоянного веса. Обычное водопоглощение определялось по весу образцов, находившихся 4 дня в воде. Водопоглощение при пониженном давлении определялось путем 5-часового кипячения образцов, находившихся 4 дня в воде. Из приведенных опытных данных видно, что водопоглощение пластифицированных растворов повышается под действием пониженного давления в среднем в 3 раза больше, чем растворов того же состава, но без добавок (таблицы 1 и 3). Повышение водопоглощения под действием повышенного давления указывает на наличие резервных пор материала, в которые вода проникает только под влиянием повышенного давления и которые являются резервным пространством для воды, разбухающей при замерзании. Разность в водопоглощении, т. е. запасная пористость была больше у растворов, изготовленных с гидрофобными добавками. Водопоглощение раствора с добавкой сульфитно-дрожжевой барды увеличивалось под влиянием пониженного давления в некоторых случаях до 10 раз меньше, чем в случае растворов, изготовленных с гидрофобными добавками (таблица 1). По этой причине морозостойкость раствора с добавкой сульфитно-дрожжевой барды была также ниже. Однако единой зависимости между запасной пористостью, определенной водопоглощением и морозостойкостью, не наблюдалось. Например, водопоглощение раствора 1:8 увеличилось под действием низкого давления в несколько раз больше, чем раствора 1:3. Морозостойкость последнего, однако, была большей (таблица 3). Зависимость между изменением водопоглощения и морозостойкостью можно наблюдать только при сравнении морозостойкости пластифицированных и непластифицированных растворов одного состава, изготовленных только на базе одного цемента и песка при одинаковом соотношении.

Из приведенного видно, что морозостойкость растворов и бетонов зависит от их водоцементного отношения, водопоглощения и объема имеющихся в них полузакрытых пор. Между упомянутыми величинами, при их сравнении в отдельности, общей зависимости не имеется. Зависимость эта по всей вероятности комплексная.

Выводы

1. Поверхностноактивные пластификаторы повышают морозостойкость сланцезольно-цементных растворов и бетонов в 2—10 раз, а в некоторых случаях в 50 раз. Эффект пластификаторов был наибольшим при определении морозостойкости применением динамического модуля упругости образца.

2. Пластификаторы увеличивают морозостойкость тощих растворов в 2 раза больше, чем жирных, а растворов с большой пластичностью — в 1,5 раза больше, чем полупластичных растворов.

Эффектность пластификаторов выявляется больше при определении морозостойкости растворов в более высоком возрасте.

3. Морозостойкость растворов на мелком песке выше, чем на крупном. Растворы, изготовленные на песке карьера Мянникю, содержащем все фракции, обладают более высокой морозостойкостью, чем растворы на вольском песке. Морозостойкость растворов, изготовленных из различных песков, под влиянием пластификаторов выравнивается.

4. Влияние необразующих добавок на морозостойкость изделий в среднем на 13% больше, чем при добавке сульфитно-дрожжевой барды.

5. Повышение морозостойкости кукермитцементного раствора и бетона под влиянием добавки сульфонола, мылонафта и ЦНИПС-1 одинаково. При сланцезольном же портландцементе влияние сульфонола было меньше других добавок.

6. Поверхностноактивные добавки повышают морозостойкость изделий, изготовленных из кукермитцемента, в 1,3 раза больше, чем при изделиях из сланцезольного портландцемента.

7. Оптимальное количество сульфитно-дрожжевой барды, необходимое для изготовления морозостойкого раствора и бетона, равно 0,1—0,4%, сульфонола и мылонафта — 0,03—0,10% и препарата ЦНИПС-1 — 0,1—0,2% от веса цемента. Большее количество добавки следует применять в тощих смесях (с количеством цемента 200 *кг/м*^{3}).

8. Добавка поверхностноактивных пластификаторов позволяет изготовлять морозостойкий бетон с расходом цемента 175 *кг/м*^{3}.

9. Применение пластификаторов при изготовлении морозостойких растворов и бетонов дает возможность снижать расход цемента в 2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Шестоперов. Долговечность бетона. Автотрансиздат, М., 1960.
2. Ф. М. Ли. Химия цемента и бетона. Госстройиздат, М., 1961.
3. В. В. Стольников. Исследование по гидротехническому бетону. Госэнергоиздат, М., Л., 1962.
4. В. И. Сорокер. Пластифицированные растворы и бетоны. Госстройиздат, М., 1953.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 245 1966

УДК 666.951.6

В. Х. Кикас, Р. А. Сойдра

ГИДРОФОБНЫЙ КУКЕРМИТЦЕМЕНТ

При добавлении мылонафта при помоле портландцемента получается гидрофобный портландцемент, который стареет значительно медленнее обыкновенного портландцемента. Бетоны и растворы, изготовленные на базе гидрофобного портландцемента, обладают высокой пластичностью или низкой водопотребностью, а изделия — высокой морозостойкостью [1].

В случае сланцезольных вяжущих — кукермитов и кукермитцементов — порошков, обладающих сравнительно высокой пористостью и быстрым водопоглощением — особое значение имеет их гидрофобизация. В данной статье излагаются результаты исследования по гидрофобизации одного из наиболее перспективных сланцезольных вяжущих — кукермитцемента.

Кукермитцементы изготовлялись следующего состава: 70% мелкой фракции летучей золы горючих сланцев и 30% портландцементного клинкера.

Мелкая фракция летучей золы получалась путем сепарирования золы, взятой из циклонов II котла Прибалтийской ГРЭС, в Научно-исследовательской лаборатории строительных материалов ТПИ.

В качестве гидрофобизирующих добавок применялись мылонафт, а также сульфонол сланцевой смолы. Величина добавок: 0,02; 0,05; 0,10 или 0,20% активного вещества от веса цемента. Мылонафт, использовавшийся в качестве добавки, является третьесортным продуктом Краснодарского завода, сульфонол сланцевой смолы — опытной продукцией Химкомбината Кивиыли.

Влияние добавок на размалываемость цементов

Помол цементов выполнялся в лабораторной шаровой мельнице диаметром в 50 *см* и общим весом шаров в 20 *кг*. Одновременно изготовлялось 3 *кг* цемента с продолжительностью помола в 1,5 часов.

При помоле часть цемента прилипает к шарам и стенкам мельницы, что снижает интенсивность удара шаров и производительность мельницы.

Для изучения влияния гидрофобных добавок на прилипаемость кукермитцемента к помольному агрегату определялся вес налипавшего на шары цемента. Установлено, что количество налипающего цемента тем меньше, чем больше количество гидрофобизирующей добавки (таблица 1). Цемент, изготовленный с большим количеством добавки, налипал в 7 раз меньше, чем цемент без добавки. Это вызвало увеличение эффективности помола. При одинаковой продолжительности помола удельная поверхность цементов с добавкой была до 9% больше, чем в случае цемента без добавки (таблица 1).

Таблица 1

Влияние гидрофобных добавок на размол кукермитцемента

Гидрофобная добавка		Количество цемента, налипшего на размольные шары, в %	Удельная поверхность цемента, в $см^2/г$
наименование	кол-во, в % от веса цемента		
без добавки	—	6,9	2950
мылонафт	0,02	3,2	3000
	0,05	1,6	3040
	0,10	1,0	3120
сульфонол	0,02	3,7	3060
	0,05	1,8	3110
	0,10	1,3	3200
	0,20	0,9	3220

Водопотребность растворов

Растворы изготовлялись в весовом соотношении 1:3 и 1:5 (цемент : вольский песок). В начале растворы смешивались вручную, а затем в стандартной мешалке (ГОСТ 310-60). Все растворы обладали одинаковой пластичностью — оседание конуса на встряхивающем столике 12,5—13,5 *см*.

Таблица 2

Водопотребность растворов одинаковой пластичности, изготовленных на базе обыкновенного и гидрофобных кукермитцементов

Гидрофобная добавка		Водоцементное отношение при составе растворов		Уменьшение водопотребности под влиянием добавки, в %, при составе растворов	
наименование	кол-во, в % от веса цемента	1 : 3	1 : 5	1 : 3	1 : 5
без добавки	—	0,43	0,70	—	—
мылонафт	0,02	0,41	0,57	4,7	19
	0,05	0,41	0,53	4,7	25
	0,10	0,40	0,52	7,0	26
сульфонол	0,02	0,40	0,54	7,0	23
	0,05	0,39	0,52	9,3	26
	0,10	0,36	0,47	16	33
	0,20	0,35	0,45	19	36

Пластичность растворов на встряхивающем столике 12,5—13,5 *см.*

Водопотребность растворов, изготовленных из гидрофобных цементов, была до 36% ниже водопотребности растворов, изготовленных из цементов без добавок (таблица 2). Снижение водопотребности тем больше, чем выше содержание добавки в цементе.

Пластифицирующее влияние гидрофобных добавок более эффективно в случае тощих растворов. Так при равных добавках водопотребность раствора 1:5 уменьшилась под влиянием добавки в 2—5 раз больше, чем при растворе 1:3 (таблица 2).

Пластифицирующее влияние кукермитцемента, гидрофобизированного сульфонолом, было большим (в некоторых случаях до 2 раз), чем цемента, изготовленного с таким же количеством мылонафта.

Прочность на сжатие

Прочность на сжатие определялась при помощи кубических образцов 4×4×4 *см.*

В таблице 3 приведены результаты испытания на сжатие гидрофобизированных цементов с оптимальными количествами добавок. Видно, что прочность раствора 1:3 под влиянием добавок снижается. Снижение прочности может быть обусловлено слоем гидрофобной добавки, прилипающей к цементу,

Таблица 3

Прочность гидрофобных кукермитцементных растворов на сжатие

Состав растворов	Гидрофобная добавка		Водоцементное отношение	Прочность на сжатие, в *кгс/см²*, в возрасте		Прочность образцов в 7- и 28-дневном возрасте, в % (средняя)
	наименование	кол-во, в % от веса цемента		7 дней	28 дней	
1 : 3	без добавки	—	0,43	57	191	100
	мылонафт	0,05	0,41	41	140	72
	мылонафт	0,10	0,40	45	145	77
	сульфонол	0,02	0.40	46	160	82
	сульфонол	0,05	0,39	41	152	76
1 : 5	без добавки	—	0,70	21,0	74	100
	мылонафт	0,05	0,53	22,5	77	105
	мылонафт	0,10	0,52	24,5	79	112
	сульфонол	0,02	0,54	24,5	84	115
	сульфонол	0,05	0,52	23,5	84	113

Образцы хранились 3 дня во влажном воздухе, а далее в воде.

что препятствует протеканию реакций между цементом и водой. Большее содержание песка в растворе 1:5 во время перемешивания лучше «очищает» цементные зерна от добавки. В растворе такого состава влияние добавки на уменьшение водопотребности было большим. В результате этого прочность растворов 1:5 с добавками также выше, чем растворов того же состава, но без добавки. Прочность образцов на сжатие в 7- и 28-дневном возрасте была в среднем под влиянием сульфонола на 14% и мылонафта на 12% выше, чем прочность раствора из цемента без добавок.

Скорость твердения растворов, выраженная соотношением прочностей в 7- и 28-дневном возрасте, была в случае растворов, изготовленных из обыкновенного и гидрофобного кукермитцементов, примерно одинаковой и равнялась 0,27—0,31.

Морозостойкость

Морозостойкость раствора оценивалась по изменению прочности на сжатие образцов размером 4×4×4 *см*. Образцы замораживались в термокамере МПС-250. Температура замораживания — 20°С, температура воды для оттаивания + 10÷15°С. Продолжительность цикла замораживания и оттаивания 6 часов.

Из результатов опытов видно, что гидрофобизация кукермитцемента повышает его морозостойкость.

Раствор 1:5 из кукермитцемента без добавки выдерживал при оценке по коэффициенту морозостойкости 10 циклов замораживания (таблица 4). Потери в весе этого раствора уже после 35 циклов составляли 60% и прочность его приближалась к нулю. Одновременно раствор 1:5, изготовленный из гидрофобного кукермитцемента, выдерживал свыше 50 циклов замораживания.

Раствор 1:3, изготовленный из цемента без добавок, выдерживал 35 циклов, а из гидрофобного цемента — более 75 циклов (таблица 4). При этом раствор 1:3, изготовленный из

Таблица 4

Морозостойкость растворов, изготовленных из обыкновенного и гидрофобного кукермитцементов

Характер цемента	Отношение смеси раствора	Гидрофобная добавка: наименование	Гидрофобная добавка: кол-во, в %, от веса цемента	Кол-во циклов замораживания	Прочность на сжатие: до замораживания, в кгс/см²	Прочность на сжатие после замораживания: в кгс/см²	Прочность на сжатие после замораживания: в % от первонач. прочности
Свежий цемент	1 : 5	без добавки	—	10	74	55	74
				50		0	0**
		мылонафт	0,05	50	77	78	101
		сульфонол	0,02	50	84	73	87
	1 : 3	без добавки	—	35	191	149	78
				75		0	0**
		мылонафт	0,05	75	140	161	115
		сульфонол	0,02	75	160	184	115
Цемент после 3-месячного хранения и просеивания *	1 : 3	без добавки	—	15	137	108	78
				50		0	0**
		мылонафт	0,05	50	131	128	98
		сульфонол	0,02	50	138	117	85

Образцы до замораживания хранились 5 дней во влажном воздухе и затем 23 дня в воде.

* Количество комковатой части, удаленное просеиванием, показано в таблице 6.

** Образцы полностью разрушились.

цемента без добавок, после 75-кратного замораживания полностью разрушался.

Следовательно, морозостойкость растворов, изготовленных из гидрофобного цемента, превышает более чем в 4 раза морозостойкость растворов из цемента без добавок. При использовании гидрофобного кукермитцемента при расходе его в 310 *кг/м*³ (раствор 1:5) получается в 1,5—2 раза более морозостойкий раствор, чем при кукермитцементе без добавок с расходом в 450 *кг/м*³ (раствор 1:3).

Влияние добавки мылонафта на морозостойкость раствора в среднем на 8% превышало действие сульфонола. Однако имели место случаи, когда обе добавки влияли одинаково (раствор 1:3 в таблице 4).

Старение кукермитцементов

Для оценки старения цементов пробы цемента весом в 3 *кг* помещались в мешки из однослойной бумаги и хранились на воздухе с относительной влажностью 80—85%. Проведенные по прошествии 1, 2 и 3 месяцев измерения показали, что влагопоглощение кукермитцемента без добавок до 1,6 раза больше влагопоглощения гидрофобного кукермитцемента (таблица 5). Количество воды, поглощенной цементами, тем меньше, чем выше количество гидрофобной добавки. При одних и тех же количествах добавок гидрофобизирующее действие мылонафта несколько больше, чем сульфонола.

Таблица 5

Гигроскопичность обыкновенного и гидрофобных кукермитцементов, хранившихся в бумажных мешках

Гидрофобная добавка		Влагопоглощение, в% от веса цемента в возрасте		
наименование	кол-во, в % от веса цемента	1 месяца	2 месяцев	3 месяцев
без добавки	—	4,0	5,8	8,6
мылонафт	0,02	3,8	5,4	7,6
	0,05	3,3	4,8	7,0
	0,10	3,2	4,6	6,4
сульфонол	0,02	3,9	5,6	7,9
	0,05	3,5	5,0	7,2
	0,10	3,3	4,7	6,7
	0,20	2,6	3,6	5,6

Отсыревший цемент становился комковатым. Комковатость тем больше, чем больше поглощение цементом влаги. Цемент без добавок после трехмесячного хранения содержал 38% комков размером более 0,3 *мм* (таблица 6). Комковатость гидрофобных цементов зависит от добавки и ее величины. Комковатость гидрофобных цементов с величиной добавок, соответствовавших оптимальным прочностям (0,05—0,10%), была в 3—10 раз меньше, чем цемента без добавок. Комковатость цементов с мылонафтом была в среднем в 1,3 раза меньше, чем у изготовленных с таким же количеством сульфонола.

Из цемента, хранившегося в течение 3 месяцев и прошедшего через сито с величиной отверстий 0,3 *мм*, были изготовлены растворы аналогично изготовленным из свежего цемента. Прочности растворов на сжатие, изготовленных из свежего и подвергавшегося старению цементов, сравнивались в 7- и 28-дневном и трехмесячном возрасте (таблица 6). Видно, что понижение активности некомковатой, т. е. порошкообразной части цемента было у цемента без до-

Таблица 6

Влияние гидрофобных добавок на свойства подвергавшихся хранению кукермитцементов

Гидрофобная добавка		Кол-во, в %, комковатой части, удаленной просеиванием ($\varnothing > 0{,}3$ *мм*)	Соотношение прочностей растворов, изготовленных на базе свежего цемента и подвергавшихся хранению при возрасте образцов			
наименование	кол-во, в % от веса цемента		7 дн.	28 дн.	3 мес.	7 дн. 3 мес. средн.
без добавки	—	38	0,67	0,72	0,85	0,75
мылонафт	0,02	26	0,68	0,93	0,95	0,85
	0,05	11	0,75	0,94	0,96	0,88
	0,10	4,0	0,77	0,89	0,98	0,88
сульфонол	0,02	32	0,81	0,86	0,93	0,87
	0,05	15	0,84	0,87	0,97	0,89
	0,10	5,1	0,84	0,94	0,98	0,92
	0,20	1,7	0,91	0,95	0,98	0,95

Цементы хранились 3 месяца во влажном воздухе с относительной влажностью 80—85%.

бавок до 30% большим, чем у гидрофобных цементов. Сохранность цементов, гидрофобизированных сульфонолом, оказалось по средним показателям до 4% лучшей, чем цементов, изготовленных с такими же количествами мылонафта. Это могло быть обусловлено большей эффективностью добавки сульфонола на снижение водопотребности раствора, изготовленного из подвергавшегося старению цемента. Наилучшей сохранностью отличался гидрофобизированный кукермитцемент с большим количеством сульфонола (0,2%). Однако, так как абсолютные значения прочности изготовленных на нем растворов были относительно более низкими, следует при гидрофобизации цемента пользоваться меньшими количествами добавок (0,05—0,10%).

Морозостойкость как обыкновенного, так и гидрофобного цемента под влиянием старения снижалась относительно больше, чем активность. Если прочность раствора 1:3 из цемента, подвергавшегося в течение 3 месяцев старению, составляла более двух третей от прочности раствора, изготовленного из свежего цемента, то морозостойкость под влиянием старения уменьшалась примерно вдвое по сравнению с морозостойкостью раствора из свежего цемента (таблицы 4 и 6).

Относительно большая морозостойкость гидрофобного цемента сохраняется и после хранения цемента (таблица 4).

Выводы

1. Гидрофобные добавки (мылонафт, сульфонол сланцевой смолы) повышают интенсивность помола кукермитцемента до 9%.

2. Водопотребность растворов, изготовленных из гидрофобных цементов, примерно до 36% ниже водопотребности растворов из цемента без добавок.

3. Прочность на сжатие растворов 1:3, изготовленных из гидрофобных цементов, на 20—30% ниже прочности раствора из цемента без добавок. Прочность растворов 1:5 с добавкой на 12—15% выше прочности раствора без добавок.

4. На гидрофобном кукермитцементе можно при расходе в 310 *кг/м*^{3} (раствор 1:5) получить раствор, обладающий в 1,5—2 раза большей морозостойкостью, чем при кукермитцементе без добавок с расходом в 490 *кг/м*^{3} (раствор 1:3).

5. Влагопоглощение гидрофобного кукермитцемента до 1,6 раза меньше влагопоглощения цемента без добавки. Соответственно и содержание окаменелых частиц при длительном хранении в 3—10 раз меньше. Понижение активности некомковатой, т. е. порошкообразной части цемента без добавок

при хранении примерно на 50% значительнее, чем у гидрофобных цементов.

6. Мылонафт и сульфонол как гидрофобизирующие добавки к цементу, имеют примерно одинаковые свойства. Оптимальное количество мылонафта равно 0,10% и сульфонола 0,05% активного вещества добавки от веса цемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Хигерович. Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки. Промстройиздат, М., 1957.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 245 1966

УДК 666.97.03

Т. А. Лаур, В. Х. Кикас

О ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ГАЗОБЕТОНА НА АХТМЕСКОМ КОМБИНАТЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основное сырье — летучая зола горючих сланцев, применяемое на Ахтмеском комбинате строительных материалов для изготовления строительных деталей из автоклавного сланцезольного газобетона, получается с Ахтмеской теплоэлектростанции пневмотранспортом. На комбинате осуществляется сепарирование этой золы на две части — на крупную и мелкую фракции, которые используются соответственно для изготовления сланцезольного газобетона и кукермита [1, 2, 3, 4].

В настоящей статье рассматриваются вопросы технологии изготовления теплоизоляционных плит из сланцезольного газобетона, выпускавшихся комбинатом в 1963—1964 годы. Рассматриваются свойства смеси сланцезольного газобетона: устойчивость, вязкость, степень вспучиваемости, процесс схватывания — предварительного твердения массы; подвергается анализу исходный материал сланцезольного газобетона — золопесчаная смесь, ее изготовление и свойства в зависимости от характеристики летучей золы.

Свойства смеси сланцезольного газобетона

В технологии изготовления сланцезольного газобетона * существенное значение помимо подготовки материалов имеет процесс формования.

На свойства газобетонной смеси влияют такие технологические факторы как содержание свободной извести в использованной летучей золы и размолотой золопесчаной смеси, тон-

* В дальнейшем в тексте «сланцезольный газобетон» будет сокращенно называться «газобетон».

кость помола и температурная активность золопесчаной смеси, консистенция [5] и температура газобетонной смеси, способ подготовки и расход алюминиевой пудры и др.

Для получения газобетона с заданными физико-механическими свойствами необходимо регулировать процесс вспучивания и схватывания газобетонной смеси. Особенно существенна связь между указанными двумя процессами при производстве газобетона с низким объемным весом.

Ниже рассматриваются стабильность, вязкость и степень вспучивания газобетонной смеси.

При производстве на Ахтмеском комбинате строительных материалов из сланцезольного газобетона с объемным весом 600 *кг/м*^{3} для изготовления суспензии из алюминиевой пудры и воды применялось канифольное мыло, изготовлявшееся по техническим условиям [6] как компонент пенообразователя.

Процесс вспучивания газобетонной смеси в значительной степени зависит от ее температуры и консистенции. При использовании канифольного мыла вспучивание происходит сравнительно медленно, продолжаясь в зависимости от вышеуказанных показателей до 60 минут.

Медленное выделение газа часто обуславливает нарушение структуры, что сопровождается выделением газовых пузырьков из газобетонной смеси примерно через 30—40 минут после заливки форм. При этом выделение газовых пузырьков происходит по определенным контурам.

Выделение газовых пузырьков или т. н. «кипение» исследовалось на протяжении довольно продолжительного времени при производстве теплоизоляционных плит с объемным весом 600 *кг/м*^{3}.

Для визуальной оценки степени «кипения» пользовались пятибальной системой, при которой за основу оценки принималось состояние поверхности массы газобетона после вспучивания и предварительного выдерживания. Отдельным баллам соответствует следующее состояние поверхности газобетонной массы.

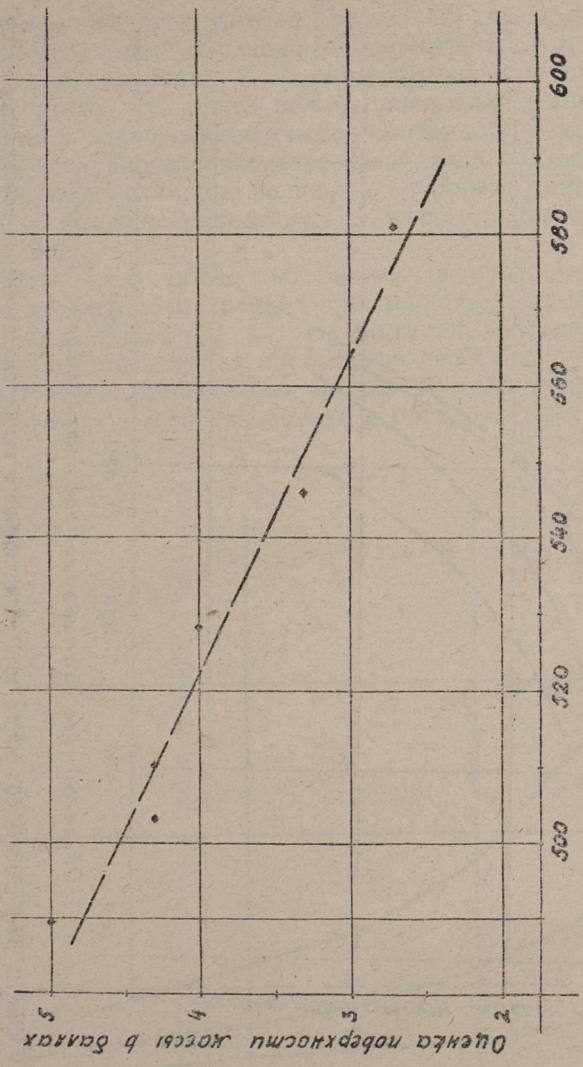
5 — поверхность массы совершенно гладкая, нет никаких следов «кипения», горбушка выше краев формы;

4 — на поверхности массы имеются слабые следы «кипения» по контуру, оседания массы не наблюдается;

3 — на всей поверхности имеются значительные следы «кипения», оседание массы до 20 *мм*;

2 — масса имеет сильные следы «кипения», оседание до 50 *мм*;

1 — масса в результате «кипения» осела более чем на 50 *мм*.

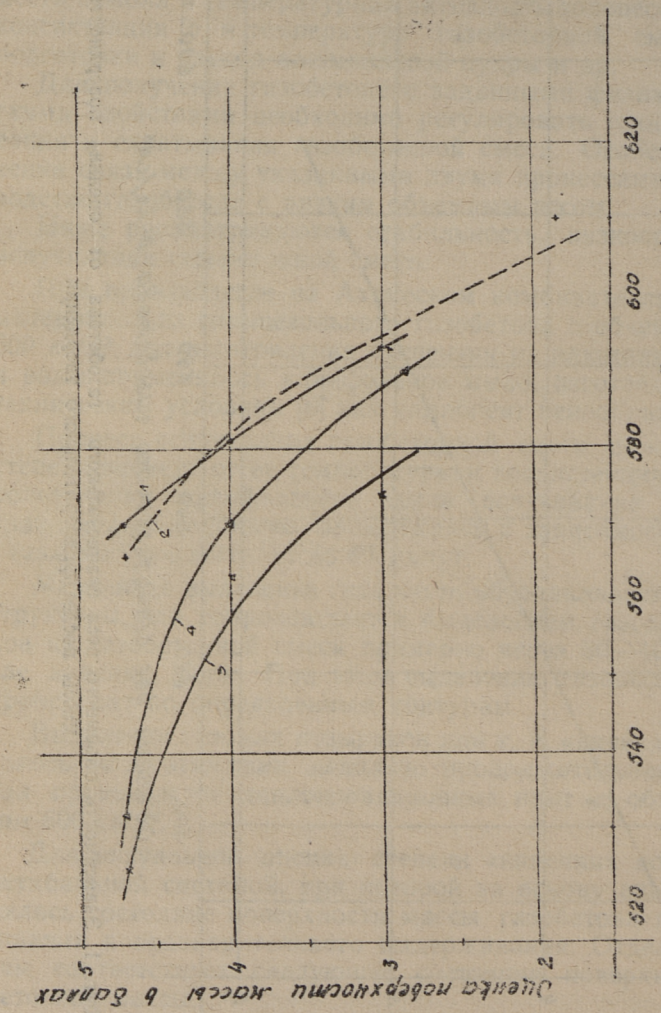


Фиг. 1. Зависимость объемного веса сланцезольного газобетона от оценки поверхности массы после предварительного твердения

Газобетон, получавший оценки 1, 2 и частично 3, браковался.

С целью повышения точности оценки применялись знаки + и —, причем знак изменял оценку на 0,3 балла.

В случае «кипения» при одинаковых технологических параметрах объемный вес газобетона находится в непосредст-



Фиг. 2. Зависимость объемного веса сланцезольного газобетона от оценки поверхности массы после предварительного твердения при золопесчаных смесях с различным содержанием свободной извести.
Содержание свободной извести в золопесчаной смеси: 1—15,9%, 2—13,9%, 3—12,1%, 4—10,0%

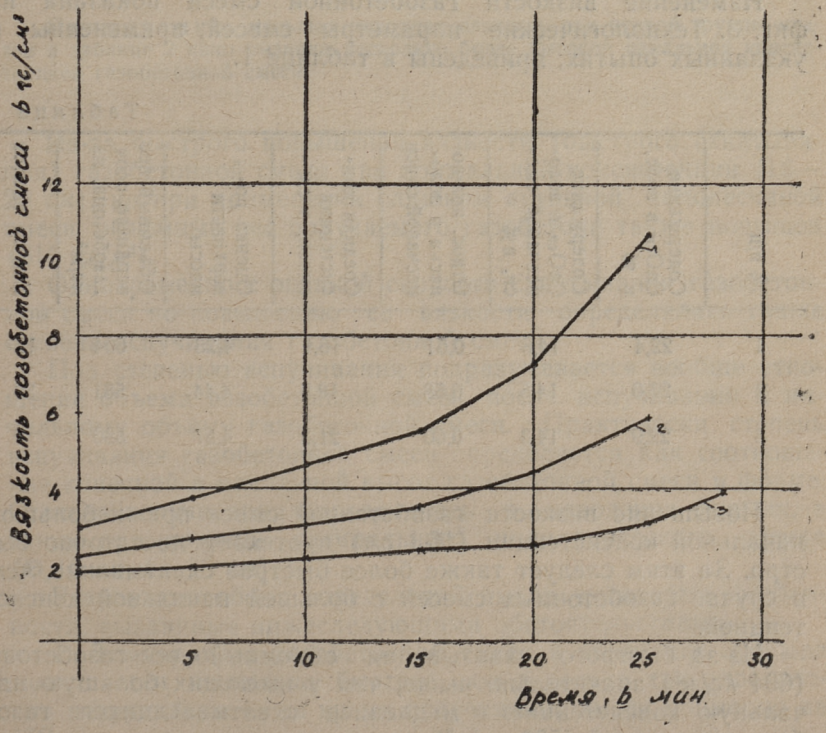
венной зависимости от оценки поверхности газобетонной массы. Указанная зависимость на примере одной опытной партии показана на фиг. 1. Средние данные о газобетоне, изготовленном в производственных условиях, приведены на фиг. 2.

Из приведенных данных видно, что при равных оценках газобетон, изготовленный из золопесчаной смеси с меньшим содержанием свободной извести, имеет более низкий объемный вес. Из этого следует, что при применении слишком ак-

тивных золопесчаных смесей часть образующихся газов не используется для образования структуры и газобетон из-за потерь газа получается с высоким объемным весом. Из этого следует также, что ранее рекомендовавшийся показатель содержания в золопесчаной смеси свободной извести, равный 14%, [8] в случае производства газобетона с объемным весом 500—600 *кг/м*^{3} слишком велик и по данным, приведенным на фигуре 2, должен равняться, с точки зрения стабильности смеси, 12%.

Отклонение данных опытной заливочной партии, приведенных на фиг. 1, от средних производственных данных (фиг. 2) вызвано видимо тем, что при формовке опытной партии золопесчаная смесь имела постоянные свойства.

По данным, приведенным на фиг. 2, можно сделать вывод, что «кипение» массы газобетона и обусловленный этим высо-



Фиг. 3. Изменение вязкости газобетонной смеси с различной начальной консистенцией в период вспучивания.
Начальная консистенция смеси: 1—16,1 *см*, 2—18,9 *см*, 3—21,3 *см*

кий объемный вес вызваны ранним схватыванием смеси, что в свою очередь зависит, кроме высокой активности золопесчаной смеси, еще от температуры и начальной консистенции газобетонной смеси.

При производстве теплоизоляционных плит из газобетона была сделана попытка характеризовать схватывание газобетонной смеси по изменению ее вязкости. При этом пользовались методом, предложенным Крашенинниковым и Кесли [7].

Измерения производились ареометрами — вискозиметрами, имеющими константы: $A=10$ *гс/см²* и 15 *гс/см²*. Вязкость выражалась формулой:

$$B=\kappa\frac{A}{h}\ (гс/см^3),\ \text{где}$$

κ — коэффициент, зависящий от величины A (при $A=10$ *гс/см²*, $\kappa=1$);

h — глубина погружения вискозиметра в газобетонную смесь, в *см*.

Изменение вязкости газобетонной смеси показана на фиг. 3. Технологические параметры смесей, примененных в указанных опытах, приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Содержание $CaO_{св}$ в золе, в %	Содержание $CaO_{св}$ в золопесчаной смеси, в %	Относ. кол-во песка в золопесчаной смеси	Средняя консистенция смеси, в *см*	Оценка поверхности массы	Объемный вес верхнего слоя газобетона, на *кг/м³*	Кол-во опытов
1	22,4	14,8	0,51	16,1	4,23	604	15
2	23,0	14,5	0,58	18,9	4,44	581	30
3	22,9	14,3	0,60	21,3	4,57	580	9

Повышение вязкости газобетонной смеси при небольшой начальной консистенции (16,1 *см*) протекает достаточно быстро. За этим следует также более быстрое схватывание, чем в случае газобетонных смесей с большей начальной консистенцией.

Из-за быстрого схватывания объемный вес газобетона (604 *кг/м³*) значительно выше, чем у имеющих большую начальную консистенцию и медленнее схватывающихся газобетонных смесей (580 *кг/м³*).

Было изучено также увеличение вязкости газобетонной смеси в зависимости от содержания в золопесчаной смеси

свободной извести. При одинаковых начальных консистенциях газобетонной смеси скорость увеличения вязкости газобетонной массы значительно выше в случае более активной золопесчаной смеси (табл. 2).

Таблица 2

Содержание своб. извести, в %		Начальная консистенция газобетонной смеси, в *см*	Вязкость газобетонной смеси, в *гс/см²*, при вспучивании после заливки, в *мин*							Объем. вес газобетона, *кг/м³*	количество опытов
в золе	в золо-песчаной смеси		0	5	10	15	20	25	30		
24,3	15,8	18,4	2,40	3,57	3,98	5,28	6,31	11,50	—	610	5
23,0	14,5	19,2	2,12	2,45	2,76	3,13	4,00	5,12	7,15	575	15
22,3	13,8	18,7	2,21	2,67	2,99	3,31	3,74	4,15	4,88	576	10

Примечание: меньшая исходная вязкость при второй группе опытов в таблице 2 явно вызвана несколько более высокой начальной консистенцией газобетонной смеси.

Из-за быстрого повышения вязкости (быстрого схватывания) газобетонной смеси при нормальной консистенции (18—20 *см*), но при применении слишком активной золопесчаной смеси объемный вес получаемого газобетона также повышен (610 *кг/м³*).

Одновременно с оценкой скорости схватывания газобетонной смеси по повышению ее вязкости определялась также степень вспучивания газобетонной смеси.

Под степенью вспучивания подразумевается вообще отношение объема газобетонной смеси после вспучивания к начальному объему газобетонной смеси. Практически степень вспучивания газобетонной смеси определяется как соотношение конечной и начальной высот газобетонной смеси в форме. Степень вспучивания определялась в заводских формах, а также при помощи специального цилиндрического сосуда (Ø 10 *см*, $h=25$ *см*).

Результаты обоих определений имели некоторые особенности, вызванные нижеследующими обстоятельствами.

1. Температура газобетонной смеси в заводских формах повышается несколько быстрее, чем в сосуде для определения вспучивания — за время вспучивания смеси примерно на 5°С.

2. При вспучивании газобетонной смеси в сосуде для определения вспучивания наблюдается боковое трение по его

стенки, что в некоторой степени тормозит как вспучивание, так и возможное оседание массы. При низком объемном весе газобетона, вызванные отклонением от некоторых технологических параметров, оседание массы или ее кипение в крупногабаритной промышленной форме происходят чаще, чем в сосуде для определения вспучивания. Подобный, т. н. «масштабный фактор» оказывает тем большее влияние, чем ниже объемный вес газобетона. Поэтому технология, разработанная в лабораторных условиях для производства газобетона с особо низким объемным весом ($\gamma_0 < 500$ *кг/м*^{3}), не может быть применена при промышленном производстве.

3. Продолжительность перемешивания и заливки газобетонной смеси в условиях промышленного производства равна примерно 3—5 минутам, в течение которых вспучивание смеси уже начинается. Вспучивание газобетонной смеси следует рассматривать как двухступенчатое, когда на первой ступени оно происходит во время перемешивания и заливки газобетонной смеси (т. н. скрытое вспучивание) и на второй ступени в виде фиксируемого вспучивания. Скрытое вспучивание может быть определено по объемному весу газобетонной смеси. Средний объемный вес газобетонной смеси до прибавления алюминиевой пудры в среднем равен 1,75 *кг/дм*^{3}.

$$K_{\text{скрыт}} = \frac{\text{Объемный вес смеси перед добавлением алюминиевой пудры } (=1.75)}{\text{Объемный вес смеси к концу заливки в Форму } (\gamma_0^{Al})}$$

Объемный вес газобетонной смеси к концу заливки зависит от ряда технологических параметров: от вида поверхностно-активного вещества, применяемого для изготовления водоалюминиевой суспензии, количества алюминиевой пудры, температуры газобетонной смеси и др.

Таблица 3

Зависимость степени скрытого вспучивания в зависимости от температуры газобетонной смеси

Температура газобетонной смеси, °С	Объемный вес газобетонной смеси, *кг/дм*^{3}	Степень скрытого вспучивания смеси
43	1,59	1,10
48	1,49	1,18
53	1,46	1,20
56	1,42	1,23

При применении канифольного мыла для изготовления водоалюминиевой суспензии объемный вес газобетонной смеси к концу заливки в значительной степени зависит от температуры газобетонной смеси (табл. 3).

Общая степень вспучивания газобетонной смеси состоит из скрытой степени вспучивания, которая проходит визуально незаметно при перемешивании и заливке газобетонной смеси и фиксируемой степени вспучивания:

$$K_{\text{общ}} = (K_{\text{скрыт}} + K_{\text{фиксир}}) - 1,$$

$$K_{\text{общ}} = \left(\frac{1{,}75}{\gamma_0^{\text{Al}}} + \frac{h_к}{h_н}\right) - 1, \text{ где}$$

1,75 — объемный вес газобетонной смеси до прибавления алюминиевой пудры, в *кг/дм*^{3};

γ_0^{Al} — объемный вес газобетонной смеси к концу заливки в форму, в *кг/дм*^{3};

$h^к$ — конечная высота вспучивания смеси в форме, в *см*;

$h_н$ — начальная высота газобетонной смеси в форме, в *см*.

Несмотря на то, что выделение газа происходит уже при перемешивании и заливке смеси, продолжительность которых достигает 5 минут, потери газа практически незаметны. Этому конечно благоприятствует то обстоятельство, что пузырьки газа в начале реакции из-за своих малых размеров не соединяются и при перемешивании из газобетонной смеси не выделяются.

Общая степень вспучивания газобетона с объемным весом 500—600 *кг/м*^{3} находится в пределах 2,0—2,4, из чего на долю степени скрытого вспучивания приходится в среднем 20%.

Процесс схватывания-предварительного твердения газобетонной массы

Для получения качественного сланцезольного газобетона процесс схватывания является одним из наиболее существенных технологических этапов производства. Нормальное протекание процесса схватывания особенно важно при производстве теплоизоляционного газобетона, так как этим обеспечивается необходимая структура материала, объемный вес и размеры изделий. Кроме того, продолжительность процесса предварительного твердения влияет на длительность производственного цикла и определяет размер необходимой производственной площади в отделении заливки и величину парка форм. Схватывание газобетонной смеси начинается уже при ее изготовлении и выражается в изменении консистенции смеси во время перемешивания. Кроме того, разница в кон-

систенции заметна как в начале, так и в конце заливки смеси в форму.

Первым этапом схватывания можно считать изменение консистенции газобетонной смеси в период перемешивания и изменение вязкости смеси во время вспучивания. Как уже видно из данных, приведенных в таблице 2, повышение вязкости смеси особенно интенсивно при применении более активной золопесчаной смеси.

После газовыделения и вспучивания смеси начинается второй этап схватывания — твердения газобетонной смеси, который продолжается до достижения прочности, необходимой для резки массы. При исследовании предварительного твердения газобетонной массы применялся сконструированный Ю. Валдре конусообразный пластометр [8].

В конструкции пластометра, использованного в настоящей работе, было сделано изменение в части размера конуса таким образом, чтобы отсчет на индикаторе в 1 *мм* соответствовал пластической прочности массы в 1 *кгс/см*^{2}.

Схватывание — предварительное твердение газобетонной массы зависит от ряда технологических параметров. Ниже рассматривается зависимость предварительного твердения от содержания свободной извести в золопесчаной смеси и консистенции газобетонной смеси. При исследовании процесса схватывания — предварительного твердения отдельные партии газобетона были сгруппированы по содержанию свободной извести в золопесчаной смеси в группы со средним содержанием свободной извести в 10%, 12%, 14%, 16%. По содержанию свободной извести в летучей золе заливки сгруппированы в следующие группы: <20%, 20—22%, 22—24%, 24—26%, >26%.

Фактическое содержание свободной извести в летучей золе и золопесчаных смесях приведено в таблице 4.

Таблица 4

Группы с содержанием свободной извести в летучей золе, в %	Фактическое содержание свободной извести в золе и золопесчаной смеси, в % по группам среднего содержания $CaO_{св}$			
	10%	12%	14%	16%
<20	17,3/9.2	18,5/12,0	19,7/13,8	—
20—22	20,4/10,7	21,2/12,3	21,0/14 0	21,5/15,3
22—24	23,5/9,8	22,6/12,1	22,8/14,0	22,9/15.7
24—26	—	—	25,1/14,4	24,7/16.1
>26	—	—	—	26,5/16.7

При оценке предварительного твердения газобетонной массы ее пластическая прочность и температуры определялись в средней части формы, на расстоянии 5 *см* от ее краев и на расстоянии 5 *см* от углов формы. Определения проводились после предварительного твердения газобетона под деревянными колпаками (без дополнительной подачи пара), до резки массы на плиты.

При оценке скорости предварительного твердения газобетонной массы в зависимости от активности летучей золы значения пластической прочности были приведены в части остальных технологических параметров к одинаковым условиям. Это было выполнено путем выравнивания времени предварительного выдерживания и консистенции газобетонной смеси, причем предполагалось, что повышение пластической прочности газобетонной массы находится в линейной зависимости от времени предварительного выдерживания [8].

Все значения пластической прочности были приведены к четырехчасовому времени предварительного выдерживания. Одинаковые по времени пластические прочности газобетонной массы были приведены к одинаковой консистенции газобетонной смеси, равной 19 *см*, которая является средней консистенцией смеси при производстве газобетона с объемным весом 600 *кг/м*^{3}.

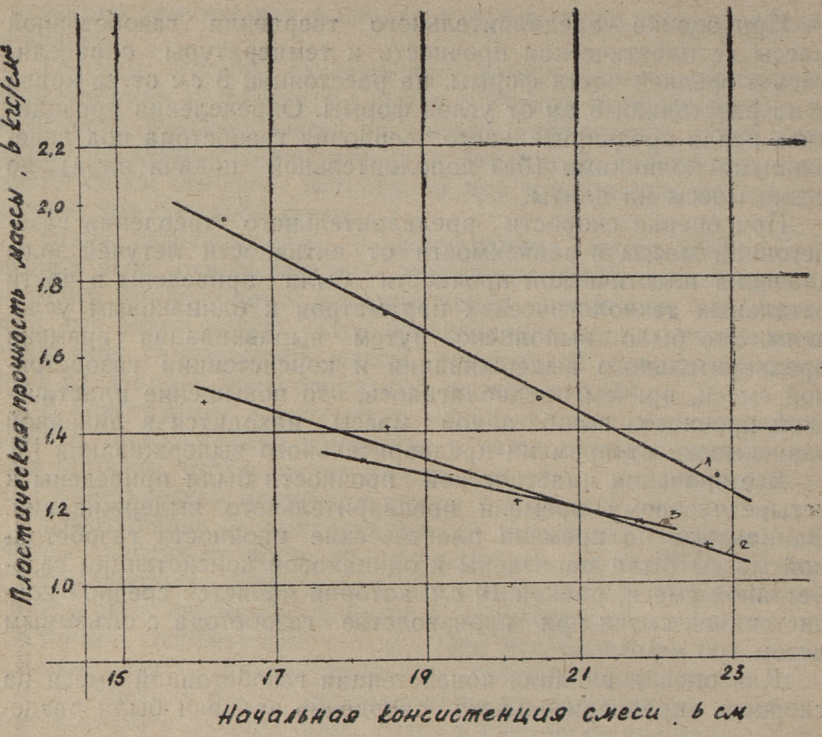
Для оценки влияния консистенции газобетонной смеси на скорость предварительного твердения заливки были разде-

Таблица 5

Зависимость пластической прочности сланцезольной газобетонной массы от консистенции

Группы по пределу консистенции газобетонной смеси, в *см*	Фактическая консистенция смеси, в *см*, и пластическая прочность газобетонной массы, в *кгс/см*^{2}, при среднем содержании свободной извести в золопесчаной смеси		
	12,2%	14,0%	15,9%
<18	—	16,1/1,48	16,4/1,96
18—20	18,2/1,32	18,5/1,41	18,5/1,71
20—22	—	20,2/1,21	20,5/1,48
>22	21,8/1,16	22,7/1,09	22,8/1,28

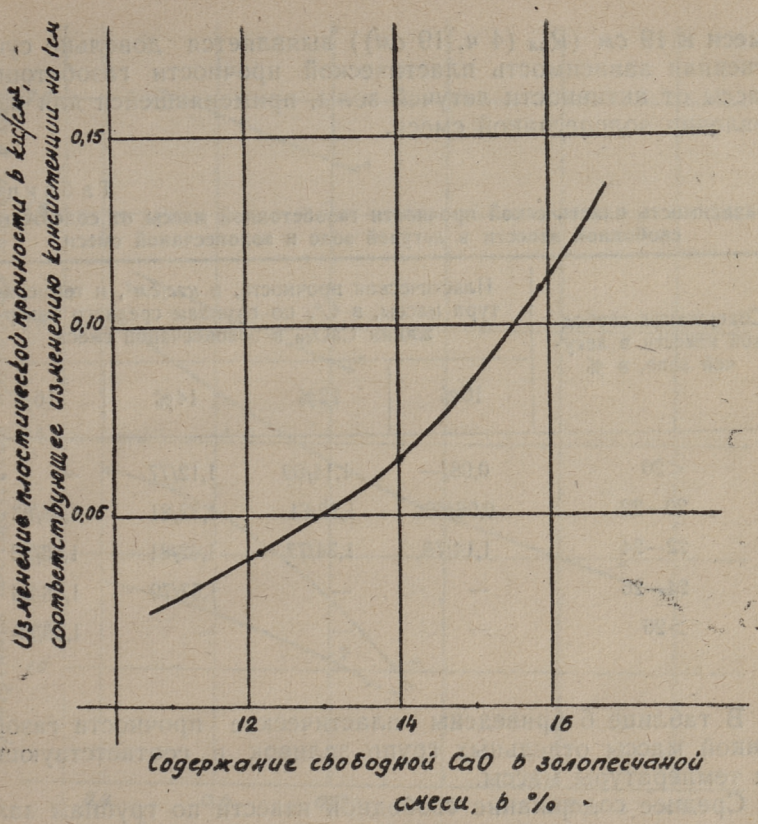
Примечание: Пластическая прочность приведена к продолжительности предварительного выдерживания в 4 часа.



Фиг. 4. Изменение пластической прочности газобетонной массы в зависимости от начальной консистенции смеси при золопесчаных смесях с различным содержанием свободной извести.
Содержание свободной извести в золопесчаной смеси:
1—15,9%, 2—14,0%, 3—12,2

лены по консистенции на 4 группы. Пластическая прочность газобетонной массы определялась по середине формы. Из приведенных в таблице 5 опытных данных видно, что консистенция газобетонной смеси в значительной степени влияет на скорость предварительного твердения массы.

На фигуре 4 те же опытные данные представлены графически. Видно, что пластическая прочность газобетонной массы находится почти в линейной зависимости от консистенции газобетонной смеси. При изменении консистенции газобетонной смеси на 1 *см* пластическая прочность массы изменяется на 0,04; 0,065; 0,11 *кгс/см*^{2}, соответственно содержанию свободной извести в золопесчаной смеси, равному 12,2%, 14,0% и 15,9%.



Фиг. 5. Изменение пластической прочности газобетонной массы в зависимости от содержания свободной извести в золопесчаной смеси

Пластическая прочность газобетонной массы приводится к консистенции, равной 19 *см* по формуле

$$R_{пл}\ (19\ см) = R_{пл} + r\ (K - 19),$$ где

$R_{пл}$ (19 см) — пластическая прочность газобетонной массы, в *кгс/см²*, приведенная к консистенции в 19 *см*;

$R_{пл}$ — пластическая прочность газобетонной массы, в *кгс/см²*, при непосредственном измерении;

r — изменение пластической прочности, в *кгс/см²*, соответствующее изменению консистенции, в 1 *см* (фиг. 5);

K — консистенция газобетонной смеси, в *см*.

При приведении пластических прочностей газобетонной массы по времени к 4 часам и консистенции газобетонной

смеси к 19 *см* ($R_{пл}$ (4 *ч*, 19 *см*)) выявляется довольно существенная зависимость пластической прочности газобетонной массы от активности летучей золы, применявшейся для изготовления золопесчаной смеси.

Таблица 6

Зависимость пластической прочности газобетонной массы от содержания свободной извести в летучей золе и золопесчаной смеси

Содержание свободной извести в летучей золе, в %	Пластическая прочность, в *кгс/см²*, и температура массы, в С°, по группам среднего содержания $CaO_{св}$ в золопесчаной смеси			
	10%	12%	14%	16%
<20	0,98/—	1,14/69	1,12/77	—
20—22	0,96/66	1,22/81	1,32/81	1,35/87
22—24	1,14/78	1,34/77	1,42/81	1,65/86
24—26	—	—	1,57/79	1,66/86
>26	—	—	—	1,96/88

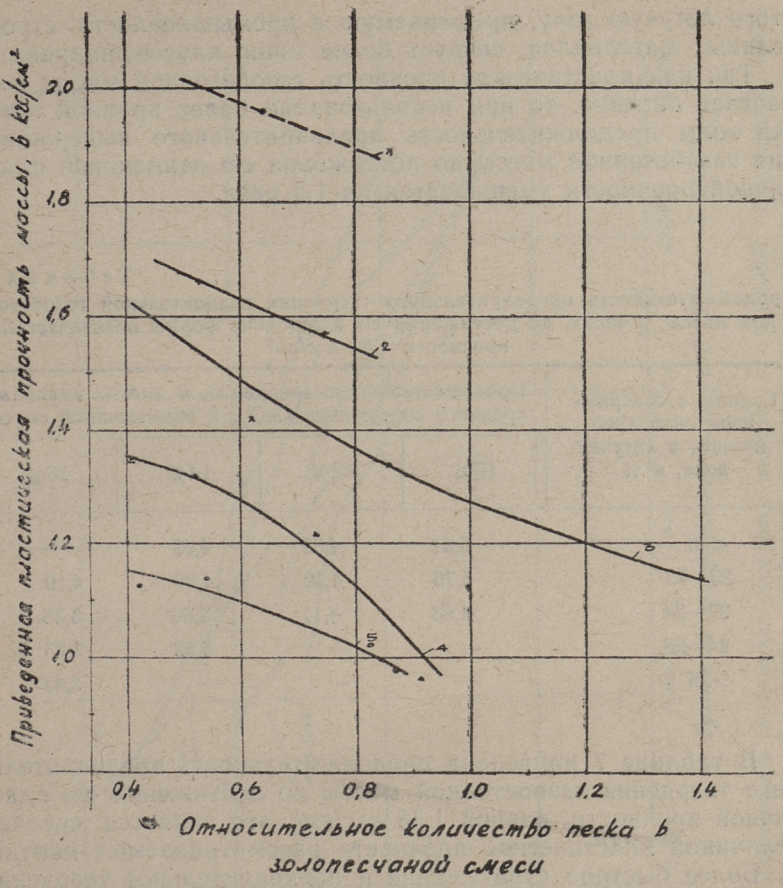
В таблице 6 приведены пластические прочности газобетонной массы отдельных групп заливок и соответствующие им температуры массы.

Среднее содержание свободной извести по группам заливок приведено в таблице 4.

Из приведенных данных явствует, что чем более крупная фракция летучей золы (более богата свободной известью), применяемая для изготовления золопесчаной смеси, тем большей пластической прочности достигает газобетонная масса при предварительном твердении.

При использовании летучей золы с большим содержанием свободной извести прочность газобетонной массы при предварительном твердении в 1,5 раза выше, чем в случае применения несепарированной летучей золы с тем же содержанием свободной извести в золопесчаных смесях.

Более быстрое предварительное твердение газобетонной массы, наблюдающееся при применении крупной летучей золы, может быть результатом более быстрой гидратации свободной извести. При этом, как видно из таблицы 6, температура газобетонной массы при применении золопесчаных смесей с одинаковым содержанием свободной извести в конце предварительного твердения довольно постоянна.



Фиг. 6. Зависимость пластической прочности газобетонной массы от относительного количества песка в золопесчаной смеси от летучей золы
Содержание свободной извести в летучей золе:
1—26,5%, 2—25,0%, 3—23,0%, 4—21,0, 5—19,0%

На фиг. 6 изображена зависимость приведенных в таблице 6 пластической прочности газобетонной массы от относительного содержания песка в золопесчаной смеси. В зависимости от активности летучей золы показатели пластической прочности газобетонной массы при одинаковом относительном количестве песка отличаются друг от друга до 2 раз.

Из этого следует, что применение золы, полученной из однотипных золоулавителей (циклонная зола), еще не обеспечивает постоянного технологического режима и получения одинаковых по качеству строительных материалов. В силу

этого летучую золу, применяемую в промышленности строительных материалов, следует более точно классифицировать.

Так как пластическая прочность газобетонной массы возрастает линейно, то при использовании более крупной летучей золы продолжительность предварительного выдерживания газобетонной массы до достижения ею одинаковой пластичной прочности уменьшается до 1,5 раза.

Таблица 7

Продолжительность предварительного твердения сланцезольной газобетонной массы, в часах, до достижения ею в середине формы пластической прочности 1,38 *кгс/см*^{2}

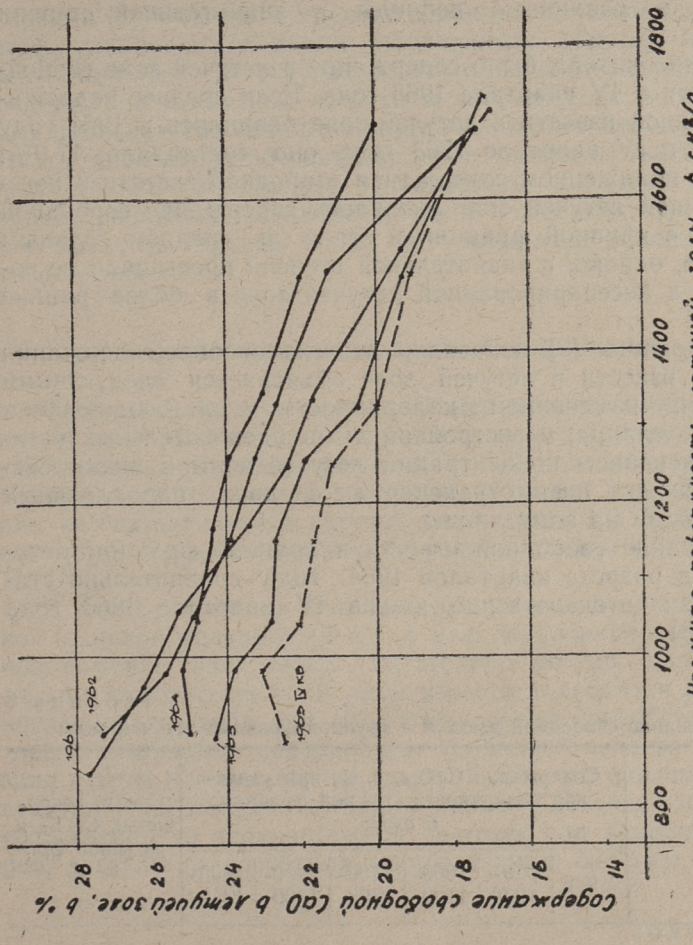
Группы с содержанием свободной извести в летучей золе, в %	Продолжительность твердения, в *час* по группам среднего содержания $CaO_{св}$ в золопесчаной смеси			
	10%	12%	14%	16%
<20	5,61	4,83	4,92	—
20—22	5,76	4,52	4,20	4,10
22—24	4,83	4,11	3,88	3,35
24—26	—	—	3,52	3,33
>26	—	—	—	2,83

В таблице 7 приведена продолжительность предварительного твердения газобетонной массы до достижения ею пластичной прочности, равной 1,38 *кгс/см*^{2}, что является средней величиной пластической прочности рассматриваемых партий.

Более быстрое схватывание и предварительное твердение газобетона позволяет ускорить производственный цикл и оборачиваемость форм. В результате этого улучшается организация работ и повышается производительность труда.

В настоящей работе пластическая прочность газобетонной массы у краев и в углах форм не рассматривалась. Пластическая прочность и температура массы у краев и в особенности в углах формы значительно ниже, чем в середине формы, что обусловлено большими теплопотерями на данных участках форм. В результате этого у краев и в углах формы значительно повышено также и количество негашеной свободной извести, на что указывают изменения объема массы при автоклавной обработке.

Пластическая прочность газобетонной массы в углах формы имеет довольно существенное значение для технологического процесса, так как при резке массы на плиты борта



Фиг. 7. Зависимость содержания свободной извести от удельной поверхности золы, применявшейся на Ахтмеском комбинате стройматериалов в 1961—1964 гг.

форм открываются. Практический опыт показал, что открывание бортов формы, транспортировку и резку массы можно производить при пластической прочности массы в углах формы, равной не менее 0,4 *кгс/см*^{2}.

Свойства летучей золы, получаемой из Ахтмеской теплоэлектростанции

Свойства летучей золы с Ахтмеской теплоэлектростанции и сепарированной из нее крупной фракции в период с 1961 по 1964 год были не постоянными. Содержание в летучей золе свободной извести, а также соотношение между содержанием

в летучей золе свободной извести и удельной поверхностью изменялись в различные периоды в значительной степени (фиг. 7).

Особенно низким было содержание в летучей золе свободной извести в IV квартале 1963 года. Если среднее содержание свободной извести в летучей золе равнялось в 1961 году 20,8%, то в IV квартале 1963 года оно составляло 17,6%. В связи с понижением содержания свободной извести в несепарированной летучей золе снизилось содержание свободной извести и в крупной фракции и стало в среднем равным 22,6%, что, однако, в значительной степени превышало ее содержание в несепарированной летучей золе в более ранние периоды.

Исследования [9] показали, что изменение содержания свободной извести в летучей золе объясняется следующими причинами: изменением калорийности и влагосодержания топлива — сланца, перестройкой дымоходов котельных установок, изменением концентрации летучей золы в пневмосистеме, переводом пневмотранспорта с двух параллельных турбопроводов на одну линию.

Содержание свободной извести в крупной фракции летучей золы в разрезе кварталов 1964 года сравнительно стабильно и значительно выше, чем в IV квартале 1963 года (таблица 8).

Таблица 8

Содержание свободной извести в крупной фракции летучей золы

Период	Содержание $CaO_{св}$, в %, при удельной поверхности крупной фракции, в $см^2/г$						Средн. содержание $CaO_{св}$ в крупной фр., в %
	<900	900-1000	1000-1100	1100-1200	1200-1300	1300-1400	
IV кв. 1963	22,5	22,9	22,6	22,8	21,7	22,2	22,6
I кв. 1964	—	26,0	25,5	24,2	24,6	23,9	24,4
II кв. „	24,8	24,9	24,3	24,2	22,7	23,2	24,2
III кв. „	—	27,7	25,7	25,3	24,4	23,4	25,3
IV кв. „	25,8	26,9	25,9	24,3	23,7	24,6	25,7

Количество летучей золы, получаемой при низкой нагрузке Ахтмеской теплоэлектростанции во II и III кварталах, невелико и для увеличения количества крупной фракции в этот период к ней добавляется крупная часть мелкой фракции,

улавливаемая в мультициклоне при помощи подвижной перегородки [2]. Обычно к крупной фракции добавляется летучая зола, улавливаемая двумя последними рядами элементов мультициклона. В результате этого бывают периоды, когда содержание свободной извести в летучей золе, применяемой для производства сланцезольного газобетона, доходит до 19%. Ввиду последнего обстоятельства, в производстве газобетонных изделий приходилось использовать летучую золу довольно различной активности, что и позволило изучить влияние качества летучей золы на технологию промышленного газобетона.

Свойства молотых золопесчаных смесей

Оптимальной активностью (содержанием свободной извести) золопесчаной смеси при производстве сланцезольного газобетона с объемным весом 500—600 *кг/м*^{3} считалась 14%. Исходя из этого, состав золопесчаной смеси при использовании несепарированной летучей золы будет 1:0,43 (зола : песок) [8], а при использовании крупной фракции — от 1:0,75 до 1:1 [10].

В связи с помолом золопесчаных смесей в крупногабаритной шаровой мельнице (Ø 3×14 *м*) и дозировкой золы и песка при помощи тарельчатых питателей, состав золопесчаной смеси и содержание свободной извести колеблятся в широких пределах (см. табл. 9 и 10). Этому также способствует некоторое изменение содержания свободной извести в летучей золе в ходе производственного процесса, что зависит от того, поступает ли направляемая на размол летучая зола непосредственно из сепарационной системы или запасных бункеров, а также от состояния сепарационной системы. При при-

Таблица 9

Распределение молотых золопесчаных смесей по содержанию свободной извести

Содержание $CaO_{св}$ в золопесчаной смеси, в %	Относительное количество проб, в %
<10	2,6
10—11	4,7
11—12	14,4
12—13	19,0
13—14	19,2
14—15	18,7
15—16	12,2
>16	9,2

Таблица 10

Распределение молотых золопесчаных смесей по относительному количеству песка от летучей золы

Относительное количество песка	Относительное количество проб, в %
<0,4	8,6
0,4—0,5	13,8
0,5—0,6	29,7
0,6—0,7	21,8
0,7—0,8	11,5
0,8—0,9	6,5
0,9—1,0	5,8
>1,0	2,3

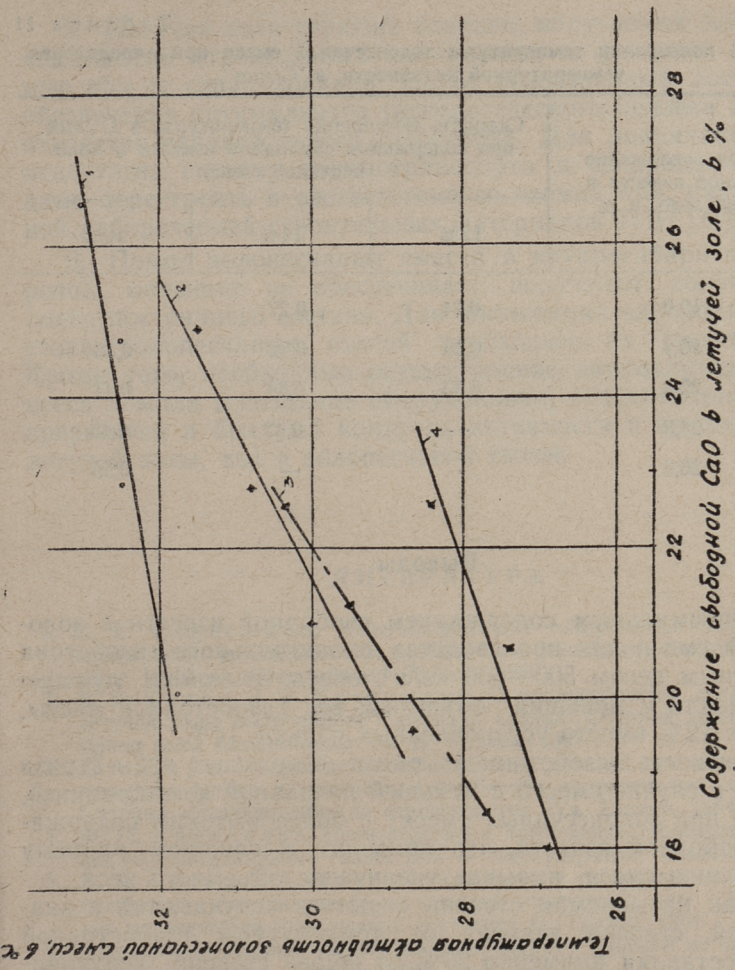
менении летучей золы с более высоким содержанием свободной извести ее содержание в золопесчаной смеси также высоко (таблица 6). Это объясняется трудностями учета фактической активности золы при дозировке. Указанное положение иллюстрируется данными таблиц 9 и 10.

При производстве сланцезольного газобетона одним из показателей молотой золопесчаной смеси является ее температурная активность [8]. Для применения этого показателя в промышленных условиях в предлагавшуюся методику было внесено изменение, в соответствии с которым за температурную активность принимается температура смеси, остающаяся в течение 5 минут постоянной. Определение температурной активности по максимальной температуре смеси, фиксируемой в момент ее падения в условиях промышленного производства, из-за его продолжительности неприемлемо.

Температурная активность косвенно указывает на содержание негашеной извести в золопесчаной смеси [8], при чем время от начала испытания до достижения температуры, характеризующей температурную активность (время температурной активности), характеризует скорость гидратации негашеной свободной извести.

Анализ температурных активностей золопесчаных смесей установил, что температурная активность, а также время температурной активности золопесчаных смесей с одинаковым содержанием свободной извести не являются постоянными, а зависят от содержания свободной извести в летучей золе.

На фигуре 8 приведены результаты более чем 500 отдельных определений температурной активности золопесчаных смесей, изготовленных из летучих зол с различным содержанием свободной извести. Из фиг. 8 видно, что температурная активность золопесчаных смесей с одинаковым содержанием



Фиг. 8. Зависимость температурной активности золопесчаной смеси от содержания свободной извести в летучей золе.
Содержание свободной извести в золопесчаной смеси:
1—16%, 2—14%, 3—12%, 4—10%

свободной извести значительно выше в случае летучих зол с большим содержанием свободной извести.

Время температурной активности, характеризующее скорость гидратации негашеной свободной извести, в случае применения летучих зол с большим содержанием свободной извести короче (таблица 11).

Отсюда следует, что свободная известь, содержащаяся в более крупных фракциях, сепарированных из сланцевой летучей золы, обладает значительно большей активностью и скоростью гидратации, чем в случае несепарированных летучих зол.

Таблица 11

Скорость повышения температуры золопесчаной смеси при определении температурной активности, в °С/мин

Среднее содержание свободной извести в летучей золе, в %	Скорость повышения температуры, в °С/мин, при содержании свободной извести в золопесчаной смеси		
	12%	14%	16%
19,0	0,24	0,27	—
20,9	0,29	0,32	0,38
22,3	0,33	0,38	0,44
24,8	—	0,42	0,45
26,6	—	—	0,55

Выводы

1. Оптимальным содержанием свободной извести в золопесчаной смеси для производства сланцезольного газобетона с объемным весом 500—600 *кг/м*^{3}, обеспечивающим лучшую стабильность и меньший объемный вес газобетонной массы, является 12% вместо установленных раньше 14%.

2. Вязкость газобетонной смеси возрастает в 2—3 раза быстрее в случае смесей с меньшей начальной консистенцией, а также при золопесчаных смесях с более высоким содержанием свободной извести, что приводит к слишком раннему схватыванию смеси, вызывая увеличение объемного веса.

3. Так называемая степень скрытого вспучивания в значительной степени зависит от температуры газобетонной смеси, составляя примерно 20% от общей степени вспучивания.

4. Скорость гидратации свободной извести в крупной фракции летучей золы в 1,4 раза больше, чем в несепарированной летучей золе, в результате чего при применении золопесчаных смесей с одинаковым содержанием свободной извести продолжительность предварительного твердения газобетонной массы при применении крупной фракции уменьшается до 1,5 раза по сравнению с несепарированной летучей золой. Продолжительность предварительного твердения газобетонной массы, изготовленной из крупной фракции при равном относительном количестве песка, уменьшается до 2 раз по сравнению с несепарированной летучей золой.

5. Летучая зола горючих сланцев, получаемая Ахтмеским комбинатом строительных материалов, и фракции, получаемые при ее сепарировании, имеют непостоянный состав для обеспечения оптимального технологического режима при производстве сланцезольного газобетона. Для ликвидации этого недостатка систему пневмотранспорта и сепарации необходимо перестроить в соответствии со схемой «А», разработанной лабораторией строительных материалов ТПИ [11].

6. Помол золопесчаных смесей в крупногабаритной шаровой мельнице не обеспечивает получения золопесчаной смеси постоянного состава. Для достижения однородности состава золопесчаных смесей необходима их гомогенизация. Кроме того, необходимо осуществление автоматизации процесса помола и создание оборудования, обеспечивающего непрерывный и быстрый контроль активности и крупности как летучей золы, так и золопесчаной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. E. Kogermann, Kukersiit-põlevkivi tolmpõlemise lendtuha õhkseparatsioon ja fraktsioonide sideainelised omadused. Tallinna Polütehniline Instituut, dissertatsioon. Tallinn, 1962.
2. В. Х. Кикас, Э. Э. Когерманн. О промышленном сепарировании летучей золы пылевидного сжигания сланца. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита II. Таллин, 1961.
3. Т. А. Лаур. Производство строительных деталей из сланцезольного ячеистого бетона на Ахтмеском комбинате строительных материалов. Сборник «Исследования по строительству IV». Таллин, 1964.
4. Ф. П. Кивисельг. Производство и применение строительных деталей из сланцезольного газобетона — газокукермита. Таллин, 1964.
5. В. Х. Кикас, Т. А. Лаур. О технологии и свойствах кукермитового газобетона, изготовленного из фракций циклонной золы. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита II. Таллин, 1961.
6. Технические условия на изготовление сборных изделий из автоклавных ячеистых бетонов, Москва, 1959.
7. А. Н. Крашенников, Э. О. Кесли. Исследование структурообразования и внутренних напряжений в газобетоне при изготовлении крупноразмерных изделий. Сборник научных трудов «Жилые дома из ячеистого бетона». Ленинград, 1963.
8. Ю. А. Валдре. Исследование технологии автоклавного газокукермита. Институт строительства и строительных материалов АН ЭССР, диссертация, Таллин, 1963.
9. Kukersiit-põlevkivi lendtuha jämedamate fraktsioonide separatsiooniküsimuste uurimine. TPI Ehitusmaterjalide TU laboratooriumi teadusliku uurimistöö aruanne, käsikiri. Tallinn, 1964.
10. Т. А. Лаур. Технология производства, Ахтмеский комбинат строительных материалов, рукопись, 1963.
11. TPI Ehituskonstruktsioonide kateedri põlevkivituhk-sideainete uurimisgrupp. Aruanne põlevkivi tolmküttekolde tsükloontuha separeerimise uurimistöö kohta 01. 01. 58 kuni 31. 12. 58, käsikiri. Tallinn 1959.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 245 1966

УДК 666.972.125

Х. Я. Рейспере

МЕТОДИКА УСКОРЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОЙ ИЗВЕСТИ — $CaO_{своб}$ В СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЕ

Как известно, определение $CaO_{своб}$ производится главным образом ацидометрическим титрованием растворов, полученных обработкой соответствующими растворителями измельченных проб материалов, содержащих свободную известь.

Полученные титрованием значения щелочности переводятся на проценты $CaO_{своб}$.

Так, например, при применении глицератного способа, т. е. перевода в раствор щелочей путем обработки материалов спиртовоглицериновой смесью, за $CaO_{своб}$ условно принимается то количество щелочей, которое было установлено путем титрования кислотой данной смеси в присутствии индикатора фенолфталеина.

Системы, состоящие из многих компонентов и, в частности, состоящие из компонентов, легко гидролизирующихся в водных растворах — водными растворами обрабатывать нельзя из-за частичного гидролиза данных соединений (например, трехкальциевого силиката и др.), так как полученные таким образом значения по $CaO_{своб}$ являются завышенными.

В сланцевой золе, как более простой системе, в составе которой отсутствуют легко гидролизирующиеся компоненты, содержание $CaO_{своб}$ возможно определить упрощенным способом путем апидометрического титрования водных растворов золы.

Для этого необходимо создать условия, тормозящие, с одной стороны, гидролиз двухкальциевого силиката, содержащегося в золе, и с другой стороны, обеспечивающие полный переход в раствор $CaO_{своб}$ при удовлетворительной воспроизводимости полученных результатов.

В нижеследующем приводится методика ускоренного определения $CaO_{своб}$ в сланцевых золах, разработанная в НИ лаборатории строительных материалов ТПИ.

Ход анализа

1. Из тщательно измельченной пробы берется навеска на аналитических весах в количестве 0,2—0,4 *г* и переводится в коническую колбу, емкостью 250 *мл*, куда предварительно было налито дистиллированной воды 50 *мл*.

2. При определении $CaO_{своб}$ желательно пользоваться постоянными навесками, так как это, с одной стороны, облегчает расчет и, с другой стороны, гарантирует более-менее постоянное соотношение между количествами взятой золы и использованной воды.

3. Применяя для титрования, например, децинормальную соляную кислоту (0,1 *н* HCl), целесообразно взять навеску золы в количестве 280 *мг*; в этом случае число *мл* HCl, израсходованной на титрование, прямо соответствует количеству $CaO_{своб}$ (за вычетом поправки, см. пункт 12).

Используя соляную кислоту других концентраций, необходимое количество золы можно найти по следующей формуле: навеска в *мг* = концентр. кислоты (нормальность) $\times 28 \times 100$, где 28 — миллиэквивалент CaO.

4. После взятия навески содержимое колбы хорошо перемешивают и колбе дают постоять в течение 5—10 минут.

5. Затем колбу ставят на электрическую плитку, предварительно нагретую до максимальной температуры, и заводят сигнальные часы. Время варки 6 минут, 3 минуты из которых пойдет на приведение жидкости до кипения и остальные 3 минуты для кипячения. Во время кипячения колбу необходимо слегка взбалтывать (во избежание слипания частичек золы ко дну колбы.)

6. После первого прокипячения колбу снимают с плитки (тигельными щипцами) и прибавляют туда же из промывалки дистиллированной воды около 30 *мл* для восстановления первоначального объема воды, т. е. 50 *мл*.

7. Прибавляют в колбу индикатора тимолфталеина (5 капель). При этом жидкость в колбе окрашивается в интенсивно синий цвет, переход окраски индикатора (бесцветная — синяя) происходит при pH 9,3—10,5.

8. Затем горячий раствор титруют децинормальной соляной кислотой при постоянном перемешивании, следя зорко за тем, чтобы не происходило полного обесцвечивания раствора как при ходе, так и в конце титрования.

Строгое соблюдение этих условий необходимо для того, чтобы предупредить гидролиз двухкальциевого силиката, а также разложение карбонатов и других соединений, содержащихся в золе. Применение индикатора тимолфталеина обеспечит необходимую щелочность среды.

9. После первого титрования колба ставится обратно на плитку, где ее содержимое снова закипает. Колбе дают кипеть в течение двух минут, затем колба снимается с плитки с помощью тигельных шипцов и без дополнительного прибавления воды и индикатора немедленно оттитровывают 0,1 *н* раствором HCl почти до полного обесцвечивания.

10. После второго титрования колба снова ставится на плитку, где происходит третье кипячение. В этом случае содержимое колбы доводят до кипения (обильно выделяются пузырьки), снимают с плитки, прибавляют свежий индикатор и оттитровывают до полного обесцвечивания. Титрование этим следует считать законченным.

11. Оттитрованную колбу оставляют стоять на столе для проверки полноты титрования. В случае правильного титрования и измельчения не должно происходить досинения жидкости в колбе в течение первых 10 минут.

12. Результаты, полученные при применении такой методики определения $CaO_{своб}$, отличаются от результатов, полученных по глицератному методу, так как вследствие частичного гидролиза двухкальциевого силиката, содержащегося в золе, полученные значения $CaO_{своб}$ являются завышенными.

Для нахождения правильных результатов необходимо ввести соответствующие поправки. Из полученных значений следует вычитать:

а) в случае т. н. циклонной золы (смесь крупной и мелкой фракций летучей золы) — 1,6%;

б) в случае мельчайшей фракции летучей золы — 2,6%.

13. Эти поправки рекомендуется предварительно установить опытным путем, сравнивая результаты, полученные по разным методам.

Величина поправок может отчасти зависеть от некоторых различий в золах, а также от индивидуальной специфики каждого работника. В общем можно сказать, что указанные в пункте 12 поправки являются довольно постоянными, так как содержание двухкальциевого силиката в золах в значительных пределах не колеблется.

14. Результаты по содержанию $CaO_{своб}$ вычисляются по следующей формуле:

$$\% \; CaO_{своб} = \frac{мл \times н \times 28 \times 100}{\text{навеска } (мг)}$$

Как было уже сказано, желательно пользоваться постоянными навесками, т. к. выполнение расчетов при этом упрощается и количество миллилитров израсходованной HCl прямо соответствует содержанию $CaO_{своб}$ (за вычетом поправки).

Рекомендуется работать сразу с шестью колбами, т. е. проводить одновременно 6 отдельных определений, ибо в этом случае время варки хорошо согласуется с необходимым.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 245 1966

УДК 666.97:620.193.52

В. А. Рейман, Х. Г. Мармор

КИНЕТИКА СВЯЗЫВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМА ПЕСКА ПРИ ТВЕРДЕНИИ АВТОКЛАВНОГО БЕТОНА*

В условиях автоклавной обработки в силу воздействия высокой температуры становятся возможными химические реакции между малоактивными модификациями кремнезема и известью или продуктами гидратации вяжущего. В результате этих реакций образуются вначале высокоосновные соединения, главным образом гидросиликаты кальция. По мере обогащения их SiO_2 они превращаются в низкоосновные соединения, обладающие высокими механическими свойствами. Таким образом, качество автоклавного бетона тесно связано со степенью превращения высокоосновных продуктов реакции в низкоосновные.

Целью данной работы является исследование скорости связывания кремнезема, а также установление явлений, лимитирующих ход процесса, для того чтобы сделать возможным рациональный выбор параметров исходной смеси и автоклавной обработки.

При проведении работы опирались на теорию твердения известково-песчаных смесей, выдвинутую А. В. Волженским. Одновременно учитывали работы, проведенные Ю. М. Буттом, П. И. Боженовым и Дж. Калоусеком, где освещены общие закономерности твердения автоклавных бетонов, а также на работу П. П. Будникова и Н. В. Петровых по определению скорости образования высокоосновных и низкоосновных гидросиликатов кальция.

1. Условия образования гидросиликатов

На первом этапе исследования установили условия образования гидросиликатов кальция. Соответствующие опыты проводили с известково-песчаными суспензиями, измерив при

* Работа выполнена в НИИ строительства Госстроя ЭССР.

гидротермальной обработке их электрическое сопротивление [1]. Предполагали, что в суспензиях, благодаря постоянному перемешиванию, изменения состава жидкой фазы проявляются резче, а также устраняется влияние структурообразования на результаты измерения электрического сопротивления.

Для опытов использовали фракции молотого вольского песка, с удельной поверхностью по ПСХ-2 900; 1370; 3310 и 7250 *см*^{2}/*г*. CaO получили прокаливанием $CaCO_3$ марки «чда».

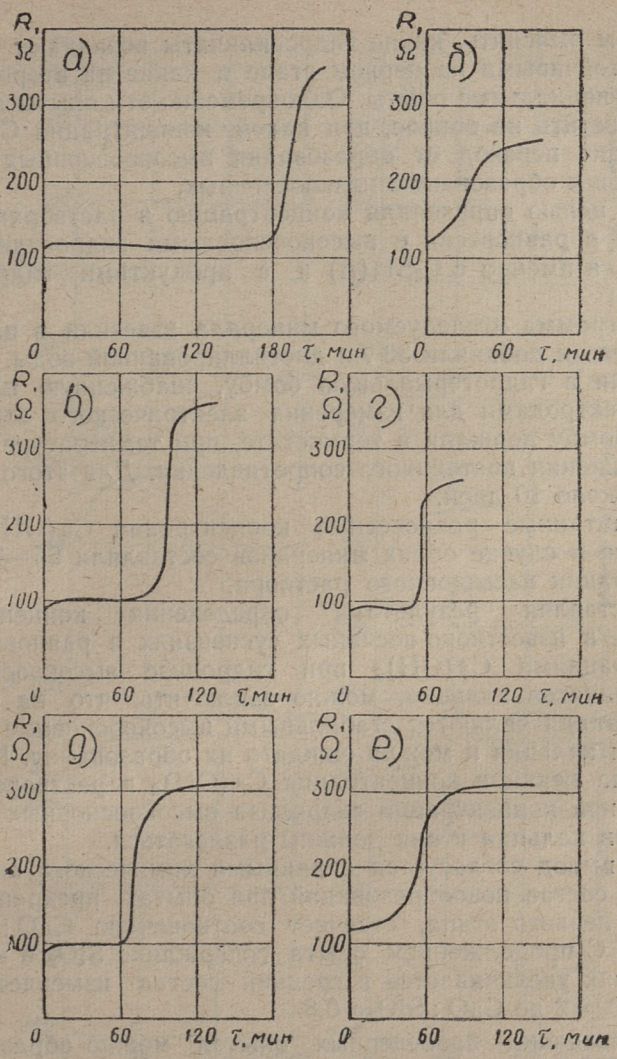
CaO и песок взвешивали на аналитических весах и перемешивали в сухом состоянии. Смесь (около 2—5 *г*) насыпали в гидротермальную бомбу емкостью 60 *мл*, покрытую внутри фторопластом-3 и наливали 45 *мл*, дистиллированной воды. Для измерения электрического сопротивления в бомбе установили серебряные электроды на держателе из фторопласта. Затем бомбу закрыли и поместили в масляный термостат. В течение 60 минут поднимали температуру до 170°C, при которой проводили все опыты. Начиная с подъема температуры до конца опыта суспензию непрерывно перемешивали пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 900 *об/мин*.. Для измерения электрического сопротивления суспензии использовали мостовую схему с заземлением Вагнера [2].

По окончании опыта бомбу быстро (10—15 мин.) охлаждали, суспензию отфильтровывали, высушивали при 110°C и определяли в твердой фазе содержание свободной CaO (методом Франке) и реагированной SiO_2.

Изменение электрического сопротивления суспензии R в зависимости от продолжительности опыта τ представлено на фиг. 1. Характер полученной зависимости позволяет разделить процесс на два этапа, с резко отличающимися условиями образования гидросиликатов кальция.

Определение концентрации $Ca(OH)_2$ в растворе производили на основании измерения электрического сопротивления раствора. Согласно данным, опубликованным Р. К. Айлером, монокремниевая кислота, образовавшаяся при растворении кремнезема в воде, является чрезвычайно слабой кислотой [3]. Поэтому можно предположить, что влияние растворенного кремнезема на проводимость раствора незначительное и им можно пренебрегать. Следовательно, на основе проведенных измерений можно определить приблизительную концентрацию растворенного $Ca(OH)_2$ на обоих этапах процесса.

Рассчитанная с помощью уравнения Робинсона-Стокса [4] величина концентрации $Ca(OH)_2$ составляет на первом этапе 80—95%, а на втором этапе 25—35% от концентрации насыщенного раствора $Ca(OH)_2$.



Фиг. 1. Изменение электрического сопротивления известково-песчаной суспензии при гидротермальной обработке:

а) C:S=0.18 удельная поверхность песка 900 *см²/г*
б) C:S=0,18 „ „ „ 7250 „
в) C:S=0.19 „ „ „ 1370 „
г) C:S=0,16 „ „ „ 3310 „
д) C:S=0,25 „ „ „ 3310 „
е) C:S=0,11 „ „ „ 3310 „

Чтобы выяснить, какие гидросиликаты возникают и являются устойчивыми на первом этапе и какие на втором, проводили специальные опыты. Одновременно эти опыты должны были ответить на вопрос, при какой концентрации $Ca(OH)_2$ происходит переход от образования высокоосновных гидросиликатов к образованию низкоосновных.

Этой целью определили концентрацию в растворах, находящихся в равновесии с высокоосновными гидросиликатами кальция, а именно с $C_2SH(A)$ и с продуктами гидратации β-C_2S.

Два грамма исследуемого минерала взвесили в платиновый тигель и добавили 30 *мл* дистиллированной воды. Тигель поместили в гидротермальную бомбу, снабженную платиновыми электродами для измерения электрического сопротивления. Бомбу держали в термостате, при температуре 170°С, до достижения постоянного сопротивления. Для этого требовалось около 10 дней.

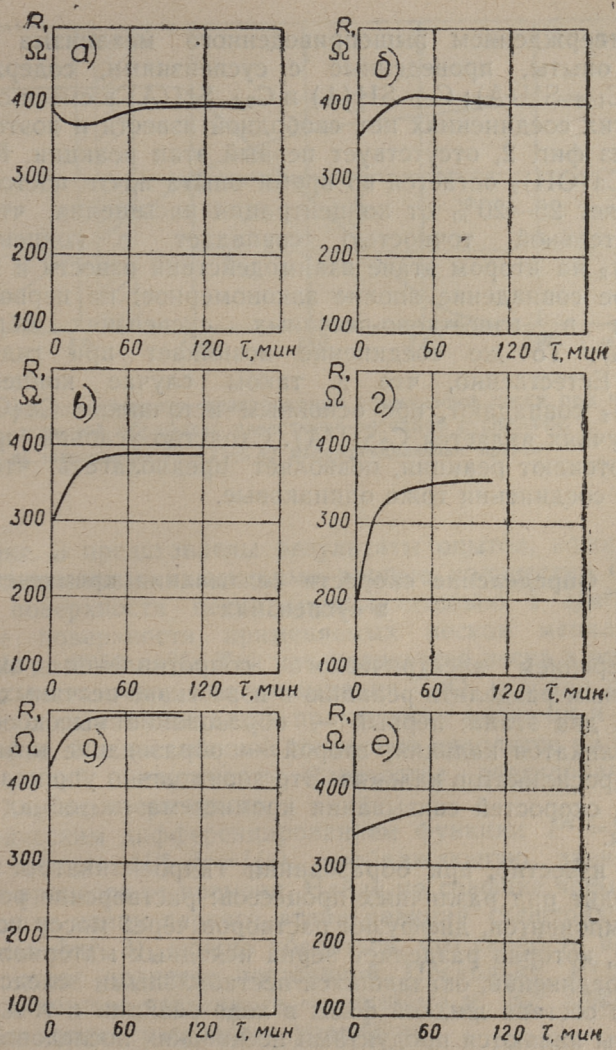
Рассчитанные равновесные концентрации $Ca(OH)_2$ при гидролизе в случае обоих минералов составляли 65—70% от концентрации насыщенного раствора.

Сопоставляя результаты определения концентрации $Ca(OH)_2$ в известково-песчаных суспензиях с равновесными концентрациями $Ca(OH)_2$ при гидролизе высокоосновных гидросиликатов кальция, можно заключить, что на первом этапе реакции являются стабильными высокоосновные гидросиликаты кальция и можно ожидать их образования. На втором этапе реакции концентрация $Ca(OH)_2$ в растворе ниже равновесной концентрации гидролиза высокоосновных гидросиликатов кальция и они должны разлагаться.

Этот вывод согласуется с данными химического анализа. Средний состав новообразований при опытах, прекращенных в конце первого этапа, отвечает соотношению $CaO : SiO_2 = 1{,}8—2{,}1$. С продолжением опыта содержание SiO_2 в новообразованиях увеличивается и средний состав изменяется от $CaO : SiO_2 \approx 2$ до $CaO : SiO_2 \approx 0{,}8$.

На основании проведенных опытов можно образование гидросиликатов кальция представить следующим образом.

Высокоосновные гидросиликаты возникают в том случае, если концентрация $Ca(OH)_2$ близка к концентрации насыщения. Процесс прекращается, когда концентрация $Ca(OH)_2$ снижается приблизительно до 70—65% от насыщения. При дальнейшем снижении концентрации $Ca(OH)_2$ начинается гидролиз высокоосновных гидросиликатов и образование низкоосновных соединений. В это время концентрация $Ca(OH)_2$ в растворе остается почти постоянной — 35—25% от концентрации насыщенного раствора.



Фиг. 2. Изменение электрического сопротивления при гидротермальной обработке суспензии β-C_2S или $C_2SH(A)$ и песка:

а) β-C_2S удельная поверхность песка 7250 *см²/г*
б) β-C_2S „ „ „ 3310 „
в) $C_{2,4}SH(A)$ „ „ „ 7250 „
г) $C_{2,4}SH(A)$ „ „ „ 3310 „
д) $C_{2,0}SH(A)$ „ „ „ 3310 „
е) $C_{1,7}SH(A)$ „ „ „ 3310 „

Подтверждением вышеприведенного механизма служат также опыты, проведенные с суспензиями, содержащими β-C_2S; $C_{1,75}$ SH(A); $C_{2,0}$ SH(A) и $C_{2,4}$ SH(A) в смеси с песком.

В этих соединениях нет свободной извести и поэтому, как видно из фиг. 2, отсутствует первый этап реакции. Концентрация $Ca(OH)_2$ остается во время опыта почти постоянной и составляет 25—20% от концентрации насыщения, что удовлетворительной точностью совпадает с концентрацией $Ca(OH)_2$ на втором этапе взаимодействия извести и песка.

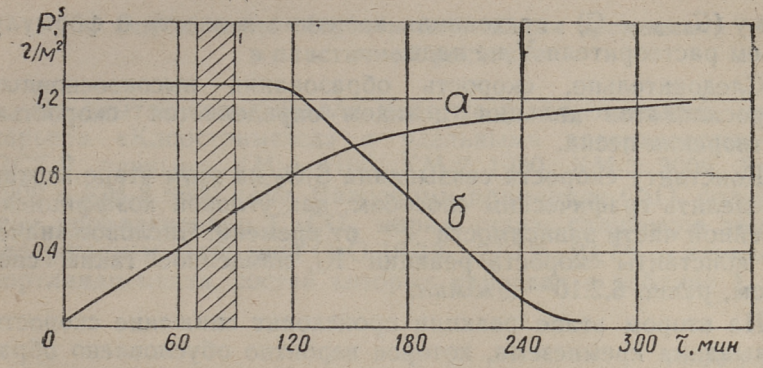
Такое совпадение вполне закономерное: на первом этапе реакции в известково-песчаных суспензиях образуется $C_2SH(A)$. То же соединение возникает при гидратации β-C_2S. Естественно, что в таком случае концентрации $Ca(OH)_2$ совпадают, ибо основным источником $Ca(OH)_2$ во всех случаях является $C_2SH(A)$. Сходство условий, при которых протекают реакции, позволяет предполагать, что образующие соединения тоже одинаковые.

2. Определение скорости связывания кремнезема в суспензиях

Измерением электрического сопротивления оказалось возможным разделить реакцию в известково-песчаных суспензиях на два этапа: первый — образование высокоосновных гидросиликатов кальция, второй — образование низкоосновных гидросиликатов кальция. Это значительно упрощает определение скоростей связывания кремнезема на обоих этапах реакции.

Как известно, при образовании гидросиликатов кальция происходит ряд различных процессов: растворение реагирующих компонентов, диффузия растворов через массу новообразований, которая разделяет зерна исходных материалов, гидролиз соединений, оказавшихся нестабильными вследствие изменения состава жидкой фазы в ходе реакции и т. д. Гидросиликаты являются продуктами нескольких последовательных превращений, а скорость их образования можно найти, опираясь на соответствующую закономерность химической кинетики, по которой скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Для исследования изменения скорости связывания кремнезема песка использовали графический способ. Определили зависимость количества SiO_2, которая реагировала с единицей поверхности песка (P^s —$г/м^2$), продолжительностью опыта. Вследствие реагирования песка его поверхность в течение опыта уменьшается, что учитывали в расчетах.



Фиг. 3. Изменение скорости реагирования кремнезема песка при гидротермальной обработке известково-песчаной суспензии:
а) зависимость $P^s = f(\tau)$, *б)* дифференциальная кривая

На фиг. 3 представлены результаты опытов, которые получены суспензиями, имеющими равные количества CaO на единицу поверхности песка (приблизительно 1 *г/м²*), хотя удельные поверхности применяемых песков менялись от 1370 *см²/г* до 7250 *см²/г*. Так как количество песка в этом случае было достаточное для связывания CaO, условия реакции во всех суспензиях оказались практически равными и результаты на фиг. 3 с достаточной точностью находятся на кривой, изображающей зависимость количества реагировавшегося SiO_2 от длительности опыта.

Графическим дифференцированием функции $P^s = f(\tau)$ получили кривую $dP^s\ d\tau = f(\tau)$, изображающую зависимость скорости процесса от времени. Найдя на графике время, соответствующее концу первого этапа реакции (заштрихованная область на фиг. 3), можно убедиться, что скорость процесса на этом этапе является постоянной. Поскольку $P^s = P_1/S_1^k$ где P_1 количество связанного кремнезема и S_1^k средняя поверхность песка, то сходство уравнения

$$\frac{1}{S_1^k}\frac{dP_1}{d\tau} = \text{const}$$

с уравнением

$$\frac{1}{S}\frac{dP}{d\tau} = \frac{K}{V}(C_{\text{насыщ}} - C),$$

описывающим скорость растворения кристаллических веществ, очевидно. Следует только учесть, что в условиях опыта растворивший кремнезем реагирует с гидроокисью кальция и его концентрацию в растворе можно считать постоянной. По-

этому ($C_{\text{насыщ}}$—C) постоянная величина и ввести в формулу объем растворителя V не надо.

Следовательно, скорость образования высокоосновных гидросиликатов кальция целиком определяется скоростью растворения песка.

Константу скорости связывания SiO_2 на этом этапе можно определить графическим способом, как угловой коэффициент линейной части зависимости P^3 от времени. Числовое значение константы скорости реакции K_1, найденное таким способом, равно $6{,}2.10^{-3}$ *г/м²мин*.

На втором этапе реакции происходит снижение скорости связывания кремнезема, которое вероятно обусловлено образованием пленки из низкоосновных гидросиликатов кальция на песчинках. С ростом толщины пленки увеличивается ее тормозящее влияние. Вследствие этого скорость процесса, определяемая уже скоростью диффузии реагирующих растворов, постепенно убывает.

Для описывания реакций, происходящих в аналогичных условиях, применяется формула Гинстлинга-Броунштейна [5].

В рассмотренном случае эта формула имеет вид:

$$K_2 = \frac{1 - \frac{2}{3} G_2 - (1 - G_2)^{\frac{2}{3}}}{(S_2^0)^2 \cdot \tau_2}$$

где K_2 — константа скорости связывания кремнезема в низкоосновные гидросиликаты ($м^{-4}мин^{-1}$),

G_2 — степень связывания кремнезема на втором этапе,

S_2^0 — удельная поверхность песка в начале второго этапа ($м^2/г$),

τ_2 — продолжительность этапа.

Рассчитанные с помощью формулы константы скорости K_2 не являются постоянными. Из этого заключили, что процесс на этапе образования низкоосновных гидросиликатов имеет переходный характер [1].

Но необходимо иметь в виду, что все опыты проведены суспензиями при интенсивном перемешивании. Такое состояние реакции резко отличается от реальных условий реакции в бетонах. По всей вероятности искажается характер происходящих процессов, особенно на втором этапе реакции, когда влияние диффузии явное. Чтобы получить данные, более близкие к реальным, опыты повторили и пластичными растворами из вяжущего и молотого песка.

3. Определение скорости связывания кремнезема в пластичном растворе

На опытах использовали молотые в вибромельнице пески карьера «Клоостриметса» с удельными поверхностями по ПСХ-2, равными КМ-1 1100, КМ-2 1950, КМ-3 3000, КМ-5 4900 и КМ-8 8000 *см²/г*. Вяжущими применяли CaO, полученную прокаливанием $CaCO_3$ марки «чда», сланцевую золу с содержанием свободной CaO 16,3%, 27,7%, 23,7% и клинкеры портландцемента, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический и минералогический состав клинкеров (в вес. %)

№	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	SO_3	CO_2	β-C_2S	C_3S
1	22,71	7,60	5,10	58,78	3,85	0,56	0,84	0,19	58	10
2	21,72	7,38	10,30	56,03	3,50	0,67	0,94	0,20	63	—
3	20,45	6,67	14,78	52,99	3,49	0,31	1,06	0,31	59	—
4	16,57	5,64	13,79	59,67	3,49	0,38	0,89	0,21	3	59

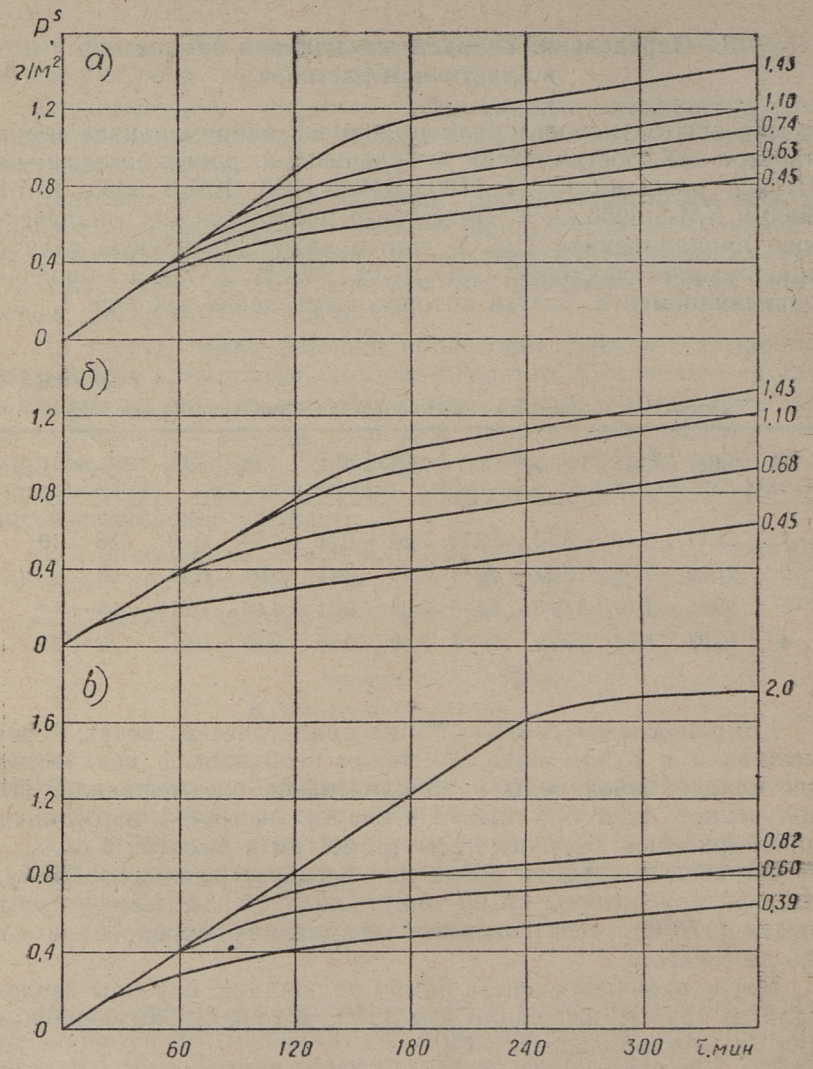
Компоненты смеси взвесили на аналитических весах, перемешивали в сухом виде, добавили необходимое количество дистиллированной воды и дополнительно перемешивали. Из полученного раствора литьем в кварцевые трубки изготовили цилиндрические образцы диаметром 1 *см* и высотой 4 *см*.

Образцы в трубках поместили в гидротермальную бомбу, температуру которой за 60 минут подняли до температуры опыта (170°C). Длительность запаривания варьировали от 0,5 до 6 часов.

После окончания опыта бомбу охлаждали, образцы извлекали из трубок, высушили при 110°C и определили содержание прореагировавшего SiO_2.

На основании результатов химического анализа определена для песков КМ-1, КМ-2, КМ-5 представленная на фиг. 4 зависимость прореагировавшейся с единицы поверхности песка кремнезема (P^s *г/м²*) от времени.

По сравнению с опытами в суспензиях, здесь механизм происходящих процессов существенно не меняется и линейная часть зависимости $P^s = f(\tau)$ и теперь соответствует образованию высокоосновных гидросиликатов кальция. Доказательством такого предположения служит обстоятельство, что в образцах, которые запаривали до ожидаемого окончания пер-



Фиг. 4. Изменение скорости реагирования кремнезема песка при гидротермальной обработке известково-песчаных образцов, содержащих от 0,39 до 2,0 *г* CaO на 1 $м^2$ поверхности песка:

а) песок КМ-5; *б)* пески КМ-2 и КМ-3, *в)* песок КМ-1

вого этапа, известь почти полностью связана, а средний состав новообразований соответствует $CaO : SiO_2 \approx 2$.

Определение константы скорости реакции дает величины, близкие к значению K_1, установленному опытами в суспензиях: КМ-1 $K_1 = 6{,}8.10^{-3}$; КМ-2 и КМ-3 $K_1 = 6{,}5.10^{-3}$; КМ-5 $K_1 = 7{,}2.10^{-3}$.

Для определения закономерности связывания кремнезема в низкоосновные гидросиликаты кальция исследовали скорость реагирования песка КМ-1 с β-C_2S в литых образцах при температуре 170°С.

Расчет показывает, что процесс полностью описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна и рассчитанное значение константы скорости реакции составляет $0{,}75.10^{-4}$.

Это значит, что скорость образования низкоосновных гидросиликатов кальция в тесте, т. е. в реальных условиях твердения, определяется скоростью диффузии реагирующих растворов через пленку новообразований, покрывающей песчинку. В этих же условиях скорость образования высокоосновных гидросиликатов кальция определяется также, как в суспензии, скоростью растворения песка.

4. Сравнение количеств связанного кремнезема, определенных расчетным и опытным путями

Определение связанного кремнезема опытным путем проводили на литых образцах. Для определения связанного кремнезема расчетным путем учли, что:

1) опытами в суспензиях определен средний состав высокоосновных гидросиликатов в конце первого этапа — $CaO : SiO_2 \approx 2$;

2) константа скорости связывания кремнезема в высокоосновные гидросиликаты кальция известна — $6{,}8.10^{-3}$ *г/м²мин*;

3) константа скорости связывания кремнезема в низкоосновные гидросиликаты кальция тоже известна — $0{,}75.10^{-4}$;

4) состав смеси и удельная поверхность песка $S°$ известны;

5) продолжительность процесса τ известна.

Расчет вели в следующем порядке:

1) По содержанию CaO нашли количество SiO_2, необходимое для связывания всей CaO в высокоосновные гидросиликаты: P_1 *(г)*.

2) На основе количества взятого песка K определили степень связывания песка в высокоосновные гидросиликаты кальция:

$$G_1 = \frac{P_1}{K}.$$

3) Определили среднюю поверхность песка на первом этапе реакции:

$$S_1^к = S^\circ . K \frac{1+(1-G_1)^{\frac{2}{3}}}{2} \ (м^2)$$

4) Нашли время, необходимое для образования высокоосновных гидросиликатов кальция:

$$\tau_1 = \frac{P_1}{S_1^к \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-3}} \ (мин).$$

5) Определили продолжительность образования низкоосновных гидросиликатов:

$$\tau_2 = \tau - \tau_1 \ (мин).$$

6) Из уравнения

$$\frac{(S^\circ)^2}{(1-G_1)^{\frac{2}{3}}} \cdot 0{,}75 \cdot 10^{-4} \cdot \tau_2 = 1 - \frac{2}{3} G_2 - (1-G_2)^{\frac{2}{3}}$$

нашли степень реагирования песка во время образования низкоосновных гидросиликатов кальция G_2.

7) Определили количество кремнезема, связанное в низкоосновные гидросиликаты

$$P_2 = G_2(K - P_1) \ (г).$$

8) Нашли количество реагировавшего SiO_2

$$P = P_1 + P_2 \ (г).$$

Результаты расчета приведены в таблице 2.

Независимо от тонкости использованного песка и продолжительности опыта, рассчитанное количество реагировавшего кремнезема с удовлетворительной точностью совпадает с результатами химического анализа.

Полученные результаты позволяют установить явления, определяющие скорость реагирования кремнезема при автоклавной обработке известково-песчаных смесей.

Этим следует считать:

1) растворение кремнезема песка, определяющее интенсивность процесса во время образования высокоосновных гидросиликатов кальция;

2) диффузия реагирующих компонентов через слой новообразований на песчинках, определяющая интенсивность процесса во время образования низкоосновных гидросиликатов кальция.

По вышеизложенному механизму связывания SiO_2 образование как высокоосновных, так и низкоосновных гидросили-

Таблица 2

Рассчитанные и определенные содержания реагированного SiO_2 в известково-песчаных образцах

№	№ песка	Продолжительность опыта, *мин*	Количество реагир. SiO_2		Разница, %
			определено	рассчитано	
1	КМ-1	150	4,10	4,90	+ 19,3
2	„	365	6,78	7,06	+ 4,0
3	„	245	6,98	6,56	— 5,8
4	„	360	7,83	7,44	— 5,0
5	„	360	9,22	8,10	— 12
6	„	360	14,00	11,83	— 15,5
7	„	600	10,4	10,42	0,0
8	КМ-2	360	10,6	11,61	+ 9,3
9	„	245	10,7	11,31	+ 5,5
10	„	360	14,3	12,31	— 13,8
11	КМ-3	360	19,7	17,00	— 13,7
12	„	243	20,5	17,76	— 13,2
13	„	360	21,9	21,36	— 2,1
14	КМ-5	110	16,4	15,31	— 6,7
15	„	360	18,9	21,78	+ 15,0
16	„	362	26,6	23,10	— 12,1
17	„	150	22,7	19,67	— 13,2
18	„	243	25,6	23,55	— 12,7
19	„	360	28,0	25,97	— 7,2
20	„	360	26,9	26,41	— 1,7
21	КМ-8	150	27,0	25,20	— 6,6
22	„	205	24,5	24,30	— 0,7

катов кальция зависит только от величин, характеризующих песок, и не зависит от характеристики вяжущего. Следовательно можно предполагать, что вышеизложенным методом можно установить также теоретическое количество кремнезема песка, прореагировавшее с другими вяжущими, причем числовые значения констант скорости реакции остаются прежними. Разумеется, в таких случаях специфические свойства применяемого вяжущего, главным образом его состав, не должны изменить кинетические закономерности процесса. Кроме состава вяжущего может оказывать влияние тонкость его помола. Последняя должна быть настолько высокой, чтобы гидратация и гидролиз вяжущего не оказывались лимитирующими стадиями при связывании кремнезема.

Для выяснения действительности такого предположения провели опыты с литыми образцами, использовав в качестве вяжущего сланцевую золу и клинкеры портландцемента.

Параллельно опытам определили количество реагировавшего SiO_2 расчетным путем. Предполагали, что при реагиро-

Таблица 3

Рассчитанные и определенные содержания реагированного SiO_2 при использовании в качестве вяжущего клинкеров и сланцевых зол

№	№ песка	Вяжущее	Продолжительность опыта *мин*	Количество реагир. SiO_2		Разница, %
				определено	рассчитано	
1	КМ-1	кл. 1	60	1,5	1,56	+ 3,8
2	„	„	180	2,3	2,59	+ 12,8
3	„	„	360	4,5	3,61	— 19,7
4	„	кл. 2	60	1,8	1,57	— 12,7
5	„	кл. 3	180	2,6	2,57	— 0,9
6	„	кл. 2	360	5,0	3,61	— 28,8
7	КМ-5	кл. 1	60	4,4	3,07	— 30,2
8	„	„	180	6,7	5,72	— 14,7
9	„	кл 4	60	6,1	4,30	— 29,5
10	„	„	180	6,1	6,83	+ 11,8
11	„	„	360	10,4	11,3	+ 8,5
12	КМ-1	Зола М-1	180	6,0	5,11	— 14,8
13	„	„	360	6,7	5,98	— 10,7
14	КМ-5	„	180	11,7	10,88	— 6,8
15	„	„	360	12,3	13,24	+ 7,5
16	КМ-1	Зола № 4	240	7,4	6,69	— 9,6
17	КМ-5	„	240	15,4	14,51	— 5,7
18	КМ-1	Зола № 5	240	6,5	6,45	— 0,5
19	КМ-5	„	240	13,5	13,49	0,0

вании кремнезема песка со сланцевой золой, до связывания свободной извести, образуются высокоосновные гидросиликаты, а при реагировании с клинкерами происходит только образование низкоосновных гидросиликатов кальция. Результаты расчетов и химического анализа представлены в таблице 3.

Несмотря на минералогический состав вяжущего теоретическое и действительное количество прореагировавшего кремнезема песка совпадают с удовлетворительной точностью. Можно заключить, что скорость связывания кремнезема песка зависит не столько от состава вяжущего, сколько от свойств соединений, возникающих при реагировании вяжущего с песком. Стало быть, образование высокоосновных гидросиликатов происходит со скоростью растворения песка, а образование низкоосновных гидросиликатов со скоростью диффузии реагирующих компонентов.

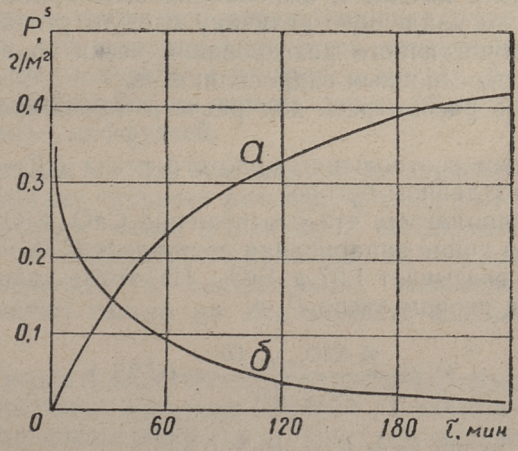
5. Определение кинетически оптимального соотношения вяжущего и молотого песка в автоклавном бетоне

Установленные закономерности реагирования кремнезема песка с вяжущими открывают возможность определения оптимального соотношения вяжущее-молотый песок на основании кинетических особенностей процесса. Последние обусловлены преимущественно спецификой роста сопротивления, оказываемого слоем новообразований на диффузию компонентов реакции.

На фиг. 5 представлена функция $P^s = f(\tau)$, найденная на базе теоретического количества прореагировавшегося кремнезема, которое рассчитано с помощью формулы Гинстлинга-Броунштейна, приняв K_2 равной $0{,}75.10^{-4}$ и $S^\circ = 1000$ *см*^{2}/*г* (кривая *а*). Представление о характере изменения скорости связывания SiO_2 в ходе реакции дает зависимость $dP^s/d\tau = f(\tau)$ (кривая *б* на фиг. 5).

С ростом количества прореагировавшегося на единицу поверхности песка кремнезема скорость реакции быстро уменьшается и процесс практически прекращается через три-четыре часа после его начала. Числовое значение P^s в это время приблизительно 0,34 *г*/*м*^{2}, а глубина реагирования песчинки:

$$x = \frac{3}{\rho}\frac{1}{S_2^\circ}[1-(1-G_2)^{\frac{1}{3}}] \approx 0{,}14 \text{ мк},$$



Фиг. 5. Теоретический ход связывания кремнезема песка в низкоосновные гидросиликаты кальция:

а) зависимость $P^s = f(\tau)$,

б) дифференциальная кривая

где S°_2 — удельная поверхность песка в начале второго этапа,

ρ — удельный вес песка (2,65 *г/см*^{3}).

G_2 — степень связывания песка на втором этапе.

Следовательно, образование низкоосновных гидросиликатов заканчивается при глубине реагирования песчинки около 0,15 *мк*. Эта величина не зависит как от дисперсности песка, так и от температуры автоклавной обработки. Момент практического окончания образования низкоосновных гидросиликатов не зависит от дисперсности песка и при температуре 170°С наступает через 3—4 часа после начала этапа. Таким образом, с точки зрения кинетики в этом случае более длительная автоклавная обработка, чем 3—4 часа после начала образования низкоосновных гидросиликатов, нецелесообразна. С повышением температуры растет числовое значение константы K_2 и сокращается время, требуемое для реагирования песчинки до 0,15 *мк*; соответственно сокращается и целесообразная длительность второго этапа процесса.

При всех температурах гидротермальную обработку на втором этапе образования гидросиликатов следует считать кинетически оправданной до глубины реагирования песчинки 0,15 *мк*, что в интервале дисперсности песка от 1000 до 10 000 *см*^{2}*/г* соответствует количеству прореагировавшегося кремнезема приблизительно 0,37 *г* на 1 *м*^{2} поверхности песка.

Установление кинетически оптимального соотношения вяжущего и молотого песка в автоклавном бетоне целесообразно начинать именно с выполнения вышеприведенного условия, а затем найденную величину следует уточнить, учитывая влияние частичного реагирования песка во время образования высокоосновных гидросиликатов.

Нагляднее рассмотреть ход расчета на конкретном примере.

Определяем соотношение молотого песка (S°=3000 *см*^{2}*/г*) и CaO в автоклавном бетоне.

Если предполагать, что соотношение $CaO : SiO_2$ в новообразованиях в конце запаривания составляет C : S = 1, то один грамм CaO связывает 1,07 *г* SiO_2. Из этого количества (P) реагирует на первом этапе P_1 *г*.

$$P_1 = \frac{\%\ CaO_{своб} \cdot 60}{56 \cdot 2 \cdot 100} = 0{,}535\ г$$

и на втором этапе $P_2 = P - P_1 = 0{,}535$ *г*.

Необходимая поверхность песка в начале второго этапа

$$S_1 = \frac{P_2}{0{,}37} = 1{,}45\ м^2.$$

Поскольку поверхность песка за счет реагирования кремнезема на первом этапе уменьшается, то начальная поверхность песка S должна быть несколько выше. Ее можно найти с помощью уравнения

$$S_1 = S\ (1-G_1)^{2/3},$$

где G_1 — степень реагирования песка на первом этапе.

В таком виде уравнение трудно применять для расчета. Зависимость $(1-G)^{\frac{2}{3}} = f(G)$ в начальной части очень близка прямой линии и от P^3, равной 0 до 0,4, ее можно заменить уравнением прямой $f(G) = 1 - 0{,}725\ G$ и $S_1 = S\ (1-0{,}725\ G_1)$.

Так как $S = S^0K$ и $G_1 = \frac{P_1}{K}$,

где K — количество молотого песка, *г*,

S^0 — удельная поверхность песка *м²/г*,

то $S_1 = S^0K - 0{,}725\ S^0\ P_1$

или $\frac{P_2}{0{,}37} = S^0K - 0{,}725\ S^0\ P_1$.

Заменив в последней формуле P_1, P_2 и S^0 с их числовыми значениями, получаем $K = 5{,}25$ *г*.

Соотношение молотого песка и CaO в бетоне равно 5,25:1, а содержание CaO 0,635 *г/м²*.

С помощью найденной формулы можно установить кинетически оптимальное соотношение вяжущего и песка в автоклавном бетоне также при использовании других вяжущих при условии, что известны количества кремнезема, связываемые вяжущим на первом и на втором этапах реакции и что реакция лимитируется на первом этапе растворением песка и на втором — диффузией.

Легко видеть, что это соотношение не зависит от числовых величин констант скорости реакции, а только от параметров, характеризующих песок и вяжущее. Следовательно, оно не зависит ни от температуры обработки, ни от содержания добавок, ускоряющих и замедляющих взаимодействие. Эти факторы влияют только на длительность автоклавной обработки.

Однако необходимо учесть, что глубина реагирования песчинки и константы скорости реакции рассчитаны на основании удельной поверхности песка. Поэтому числовые значения как констант скорости реакции, так и точность расчета оптимального соотношения молотого песка и вяжущего в автоклавном бетоне зависят от метода определения удельной поверхности песка.

Заключение

Изменение электрического сопротивления известково-песчаной суспензии во время автоклавной обработки позволяет разделить процесс образования гидросиликатов кальция на два этапа, условия которых отличаются. На первом этапе, когда концентрация $Ca(OH)_2$ близка к насыщению, возникают высокоосновные гидросиликаты. При снижении концентрации $Ca(OH)_2$ ниже 70—65% от насыщения начинается гидролиз высокоосновных гидросиликатов и образование низкоосновных соединений и начинается второй этап реакции. В это время концентрация $Ca(OH)_2$ в растворе остается почти постоянной — 35—25% от концентрации насыщенного раствора.

Скорость образования высокоосновных гидросиликатов кальция на первом этапе как в суспензиях, так и в тестах целиком определяется скоростью растворения песка. Процесс на втором этапе, при образовании низкоосновных гидросиликатов, в суспензиях имеет переходный характер. В случае теста, т. е. в реальных условиях твердения бетонов, скорость образования низкоосновных гидросиликатов кальция определяется скоростью диффузии реагирующих растворов через пленки новообразований, покрывающих песчинку.

Определены константы скорости реакции.

По установленному механизму реакции можно расчетным путем определить количество связанного SiO_2 для каждого момента реакции не только в случае извести, но и при других вяжущих. В таких случаях специфические свойства вяжущего (состав, тонкость помола) не должны изменять кинетические закономерности процесса. Рассчитанное количество прореагировавшегося кремнезема с удовлетворительной точностью совпадает с результатами химического анализа в случае смесей на извести, сланцевых золах, а также на некоторых клинкерах портландмецентного состава.

На втором этапе скорость реакции быстро уменьшается и процесс практически прекращается при глубине реагирования песчинки около 0,15 *мк*. Эта величина не зависит от дисперсности песка и от температуры автоклавной обработки. Последняя влияет только на длительность автоклавной обработки. Это обстоятельство позволяет определить кинетически оптимальные соотношения молотого песка и вяжущего в автоклавном бетоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Г. Мармор, В. А. Рейман. Взаимодействие гидроокиси кальция с кремнеземом песка в водной суспензии при гидротермальной обработке. Исследования по строительству VI. Таллин, 1966.
2. А. Вайсбергер. Физические методы органической химии, том IV. Изд. иностранной литературы, М., 1955.
3. Р. К. Айлер. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат. М., 1959.
4. Р. А. Робинсон, Р. Х. Стокс. Растворы электролитов. Изд. иностранной литературы, М., 1963.
5. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. Госстройиздат, М., 1959.

Eesti NSV
Teaduslik
Raamatukogu
Teaduste Akadeemia

СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ
ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА III

Таллинский политехнический институт

Редактор А. Хайн

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 4 X 1966. Подписано к печати 20 II 1967. Бумага 60×90 1/16. Печатных листов 6,0. Учетно-издательских листов 5,2. Тираж 500. МВ-01164.
Заказ № 2800.

Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк, 40/42.

Цена 35 коп.

Цена 35 коп.