

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 308

СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЗОЛЫ  
СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

V





Ер. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 308

1971

УДК 666

## СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

V

52101.27

ТАЛЛИН 1971

# С о д е р ж а н и е

Стр.

|                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. В.Э. Н у р м, В.Х. К и к а с. О свойствах не-<br>растворимой части сланцевых зол .....                                                                                                          | 3   |
| 2. В.Э. Н у р м, Э.Ю. П и к с а р в, В.Х. К и -<br>к а с. О свойствах стекловидной фазы слан-<br>цевых зол .....                                                                                   | 15  |
| 3. В.Х. К и к а с, В.Э. Н у р м, Э.Ю. П и к с а р в.<br>Исследование гидратации мелкой фракции летучей<br>зола сланца-кукерсита при помощи рационального<br>анализа .....                          | 27  |
| 4. В.Х. К и к а с, В.Э. Н у р м, Э.Ю. П и к с а р в.<br>О характере гидравлической активности сланцевых<br>зол.....                                                                                | 43  |
| 5. В.Х. К и к а с, Г.Ю. К и й в е т, А.А. Х а й н.<br>Влияние добавки зола в цементе на свойства тя-<br>желого бетона на сланцевозольном портландцементе.                                          | 65  |
| 6. Г.Ю. К и й в е т, В.Х. К и к а с. Гидротермаль-<br>ная обработка тяжелого бетона на сланцевозольном<br>портландцементе.....                                                                     | 79  |
| 7. Г.Ю. К и й в е т, В.Х. К и к а с. Кинетика<br>твердения тяжелого бетона на сланцевозольном порт-<br>ландцементе .....                                                                           | 95  |
| 8. А.А. Х а й н, В.Х. К и к а с, Г.Ю. К и й в е т.<br>О методике определения гидравлической активнос-<br>ти сланцевозольного портландцементе.                                                      | 105 |
| 9. В.Х. К и к а с, Г.Ю. К и й в е т, А.А. Х а й н.<br>Зависимость между активностью сланцевозольного<br>портландцементе и прочностью бетона.....                                                   | 131 |
| 10. В.Х. К и к а с, Х.Я. Р е й с п е р е, М.Х.<br>Э в е р т. О ходе гидратации гипсового ан-<br>гидрита при твердении теста из мельчайшей фрак-<br>ции сланцевой зола при нормальных условиях..... | 141 |



Ep. 10152



УДК 666.944.21

В.Э. Нурм, В.Х. Кикас

О СВОЙСТВАХ НЕРАСТВОРИМОЙ ЧАСТИ СЛАНЦЕВЫХ  
ЗОЛ

Петрографические исследования показали [1], что нерастворимая в 3%-ном растворе соляной кислоты часть сланцевых зол состоит, главным образом, из кварца, ортоклаза, кремнеземистого стекла, показатель преломления которого равен 1,49...1,51 и окислов железа ( $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ ). В виде отдельных зерен определены циркон, турмалин, рутил.

Содержание нерастворимой части в исследованных 350 пробах промышленных зол, полученных как при слоевом сжигании, так и при пылевидном сжигании сланца, и в их фракциях находится в пределах 5...53 %. По данным Э. Пиксарва [2] нерастворимая в 3%-ной соляной кислоте часть распределяется неравномерно как во фракциях по удельному весу, так и во фракциях по размеру зерен. При фракционировании циклонных зол по удельному весу во фракциях 3,2...3,3 г/см<sup>3</sup> нерастворимая часть составляет около 2,5 %, во фракциях же с удельным весом 2,5...2,6 г/см<sup>3</sup> ее содержание превышает 50%. При фракционировании сланцевых зол по крупности зерен нерастворимая часть концентрируется в мелких фракциях. Во фракциях размером частиц ниже 38 микрон она составляет около 30 %, превышая содержание нерастворимой части во фракциях размером выше 90 микрон (около 10%) в несколько раз.

Таким образом, выяснение значения нерастворимой части, являющейся составной фазовой частью золы, в балансе вяжущих свойств представляет большой интерес для выявления оптимального состава сланцевозольных вяжущих.



В настоящей работе изучались свойства нерастворимой в 3%-ной соляной кислоте части сланцевых зол. Исследовались химический состав и связывание  $\text{CaO}$  нерастворимой частью разных зол.

### Примененные материалы

Для исследования было взято 6 зол сланца-кукерсита, в том числе 4 сильно обожженные летучие золы пылевидного сжигания от котлоагрегатов Прибалтийской ГРЭС, одна мягко обожженная летучая зола пылевидного сжигания от котла ТЦ з-да "Мянкину" и одна топочная зола слоевого сжигания ТЭЦ Таллина. Котлы разных электростанций различаются своей мощностью и температурой топки, что оказывает влияние на химико-минералогический состав и на физические и вязущие свойства зол. Гидравлическая активность зол, определенная на пластичном растворе 1:3 (вязущее: вольский песок), при распыле конуса 12,5...13,5 см, приведена в таблице I.

Нерастворимые части отделялись из зол методом, который используется при рациональном анализе цементов и зол [4, 5, 6], состоящем в последовательной обработке сланцевых зол 5%-ным раствором борной кислоты, 2%-ным раствором соды и 3%-ным раствором соляной кислоты. Этот же метод был применен в настоящей работе для отделения нерастворимой части из сланцевых зол. Нерастворимые части зол, полученные таким путем, промывались дистиллированной водой до исчезновения в промывной воде иона хлора и сушились при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут. Полученные пробы измельчались до удельной поверхности  $3500 \text{ см}^2/\text{г}$  и подвергались исследованию.

Из крупной части летучей золы Прибалтийской ГРЭС нерастворимая часть отделялась также и другим методом. Для этого навеска золы (около 2 кг) взбалтывалась в 8 л соляной кислоты 1:5 (соляная кислота:вода), центрифугировалась и снова обрабатывалась в 8 л соляной кислоты 1:5. Обработка соляной кислотой проводилась 5 раз. Затем остаток оставлялся в растворе соляной кислоты на 18 часов. После центрифугирования остаток промывался несколько раз дистиллированной водой до исчезновения в промывной воде иона



## Характеристика зол сланца-куксерита

| №<br>пп | Обоз-<br>начение<br>зола | Электростанция     | Вид топки<br>сжигания<br>топлива | Название зола<br>по классифика-<br>ции сланцевых<br>зол (3) | Количество<br>нераствори-<br>мой части в<br>золе, в % | Уд. пов. зо-<br>лы по То-<br>вару<br>$\text{см}^2/\text{г}$ | Прочность<br>на сжатие<br>раствора<br>в возрас-<br>те 28 дн.<br>$\text{кгс}/\text{см}^2$ |
|---------|--------------------------|--------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| I       | A                        | Прибалтийская ГРЭС | пылевидная                       | мелкая часть                                                | 25,0                                                  | 3540                                                        | 175                                                                                      |
| 2       | B                        | " "                | пылевидная                       | мелкая фракция                                              | 22,1                                                  | 2200                                                        | 130                                                                                      |
| 3       | B                        | " "                | пылевидная                       | крупная часть                                               | 18,0                                                  | 1310                                                        | 83                                                                                       |
| 4       | Г                        | " "                | пылевидная                       | крупная фракция                                             | 9,5                                                   | 520                                                         | 34                                                                                       |
| 5       | Д                        | ТЦ 3-да "Мянинику" | пылевидная                       | мелкая фракция                                              | 36,2                                                  | 2700                                                        | 223                                                                                      |
| 6       | Е                        | ТЭЦ Тавлина        | колоснико-<br>вая                | решеточная                                                  | 21,5                                                  | крупная<br>зола<br>х/                                       | 60                                                                                       |

х/ с модулем крупности, применяемой при оценке крупностей заполнителей, 5,2.

хлора, сушился при температуре 900 °С в течение 30 минут, измельчался до удельной поверхности 3500 см<sup>2</sup>/г. Такая проба в дальнейшем будет обозначаться индексом Ж.

### Связывание СаО нерастворимой частью золы

Химический состав использованных в работе нерастворимых частей зол приведен в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что нерастворимые части разных зол различаются главным образом по содержанию SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O. Больше всего SiO<sub>2</sub> и меньше всего K<sub>2</sub>O содержится в нерастворимой части золы, полученной путем обработки крупной части летучей золы соляной кислотой (1:5). По сравнению с нерастворимой частью, полученной из этой же золы по методу рационального анализа, наблюдается дополнительное растворение окислов железа и алюминия. Из нерастворимых частей, выделенных по методу рационального анализа из летучих зол Прибалтийской ГРЭС, нерастворимая часть мелких зол содержит меньше SiO<sub>2</sub> и больше K<sub>2</sub>O, чем нерастворимая часть крупных зол.

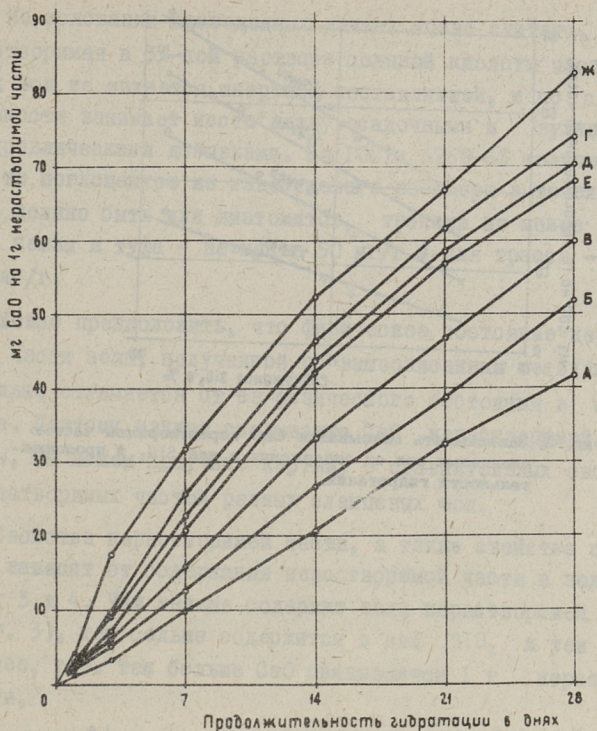
Т а б л и ц а 2

Химический состав нерастворимой части сланцевой  
зола

| Название оксида                | Содержание окислов в % |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                | А                      | Б    | В    | Г    | Д    | Е    | Ж    |
| SiO <sub>2</sub>               | 72,1                   | 74,5 | 75,2 | 78,3 | 77,5 | 77,0 | 79,4 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,5                    | 6,6  | 8,5  | 7,6  | 6,1  | 7,4  | 6,4  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,0                    | 7,3  | 7,5  | 5,9  | 8,7  | 7,8  | 5,4  |
| CaO                            | 3,0                    | 3,0  | 2,9  | 3,1  | 1,7  | 2,6  | 3,2  |
| MgO                            | 0,9                    | 0,7  | 0,5  | 0,9  | 0,3  | 0,6  | 0,9  |
| K <sub>2</sub> O               | 9,4                    | 7,4  | 5,6  | 3,9  | 5,2  | 4,1  | 3,9  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,7                    | 0,7  | 0,5  | 0,7  | 0,6  | 0,6  | 0,6  |

Активность нерастворимой части золы определялась по связыванию СаО, по ГОСТу 6269-63. Кинетика связывания СаО нерастворимой частью золы изображена на фиг. 1.

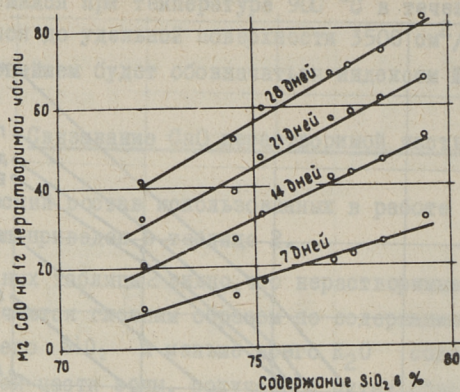




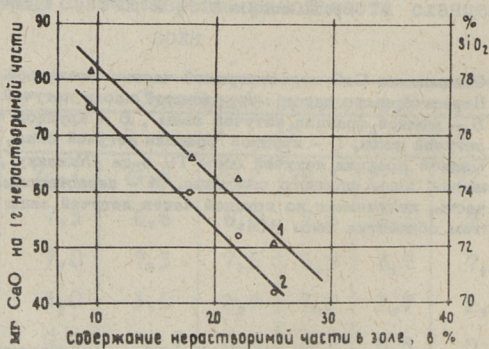
Фиг. 1. Связывание CaO неустойчивой частью сланцевой золы. Неустойчивые части : А - мелкой части летучей золы, Б - мелкой фракции летучей золы, В - крупной части летучей золы, Г - крупной фракции летучей золы, Д - мелкой фракции летучей золы ТЦ э-да "Миннику", Е - топочной золы слоевого сжигания. Ж - неустойчивая часть, полученная из крупной части летучей золы путем обработки золы HCl.

Неустойчивая часть сланцевой золы связывает тем больше CaO, чем больше содержится в ней  $SiO_2$ . Зависимость связывания CaO неустойчивой частью золы от содержащегося в ней кремнезема и времени приведена на фиг. 2.

Из графика видно, что скорость связывания CaO неустойчивой частью постоянно убывает при увеличении продолжительности связывания.



Фиг. 2. Зависимость связывания  $\text{CaO}$  нерастворимой частью сланцевых зол от содержания в ней  $\text{SiO}_2$  и продолжительности гидратации.



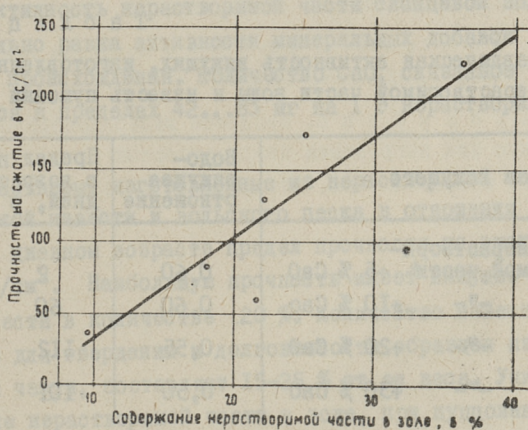
Фиг. 3. Зависимость количества  $\text{SiO}_2$  в нерастворимой части и ее активности от количества нерастворимой части в золе: 1) количество  $\text{SiO}_2$ , 2) активность, т.ф. количество мг  $\text{CaO}$ , связанное 1 г нерастворимой части за 28 дней.



На основании приведенных данных можно считать, что нерастворимая в 3%-ном растворе соляной кислоты часть сланцевых зол не является инертной составляющей, и по своей активности занимает место между осадочными и вулканическими гидравлическими добавками. По ГОСТу 6269-63 количество извести, поглощенное из известкового раствора в течение 30 суток, должно быть для диатомитов, трепела не менее 150 мг/г, для пемзы и туфа - не менее 50 мг/г и для трасса - не менее 60 мг/г.

Можно предположить, что физическое состояние нерастворимой части золы, полученной по вышеописанным методам, несколько отличается от ее физического состояния в сланцевой золе. Поэтому, изучая связывание  $\text{CaO}$  нерастворимой частью золы, мы можем получить картину о сравнительных свойствах нерастворимых частей разных сланцевых зол.

Свойства нерастворимой части, а также свойства сланцевых зол зависят от содержания нерастворимой части в золе, см. фиг. 3 и 4. Чем меньше содержит зола нерастворимой части (фиг. 3), тем больше содержится в ней  $\text{SiO}_2$  и тем она активнее, т.е. тем больше  $\text{CaO}$  связывается 1 г нерастворимой части.



Фиг. 4. Зависимость гидравлической активности золы от содержания нерастворимой части в ней.



Исключение составляют нерастворимые части Д и Е. Мелкая фракция летучей золы ТЦ з-да "Мянику" и топочная зола слоевого сжигания содержат сравнительно много нерастворимой части с повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$  и обладают довольно высокой активностью. Это объясняется тем, что соотношение между количеством нерастворимой части в золе и содержанием в ней  $\text{SiO}_2$  зависит от степени обжига золы. Из фиг. 4 видно, что, чем больше в сланцевой золе содержится нерастворимой части, тем больше гидравлическая активность золы.

Из вышеизложенного следует, что нерастворимая часть золы обладает свойствами гидравлических добавок. Нерастворимая часть и свободная известь, содержащиеся в золе, обуславливают пуццолановое твердение золы.

С целью выяснения оптимального количества извести, необходимого для твердения нерастворимой части, из последней (Ж) и извести изготовлялись вяжущие в соотношениях: 95:5, 90:10, 80:20 и 70:30. Гидравлическая активность вяжущего определялась на базе пластичного раствора 1:1 (вяжущее: :вольский песок). Размер образцов 3 x 3 x 3 см. Твердение происходило в насыщенной влагой среде при температуре +20°C.

Т а б л и ц а 3

Гидравлическая активность вяжущих, изготовленных из нерастворимой части золы и известь пушонки

| №<br>пп | Состав вяжущего                         | Водо-<br>вяжущее<br>отношение | Предел прочности<br>в возрасте 28<br>дней, в кгс/см <sup>2</sup> |
|---------|-----------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1.      | 95 % нераствори-<br>мой части* +5 % СаО | 0,60                          | 2                                                                |
| 2.      | 90 %    "      +10 % СаО                | 0,60                          | 60                                                               |
| 3.      | 80 %    "      +20 % СаО                | 0,55                          | 112                                                              |
| 4.      | 70 %    "      +30 % СаО                | 0,50                          | 101                                                              |

Из данных таблицы 3 видно, что образцы из нерастворимой части золы с добавкой извести в количестве 5 % обладают незначительной гидравлической активностью.



Наибольшую прочность имеет вяжущее с добавкой извести в количестве 20 %. Это количество извести превышает количество извести, поглощенной из известкового раствора за такой же период, в 2,5 раза. Учитывая незначительную активизацию нерастворимой части в процессе отделения из золы и исходя из долговечности образцов, в образцах из нерастворимой части следует считать необходимым 3-х кратное количество извести, поглощенное в опыте по адсорбции. Следовательно, исходя из данных таблицы 3, образцы из нерастворимой части при твердении должны содержать от 15 до 25 % извести от ее веса. Учитывая содержание нерастворимой части в золе, при пуццолановом твердении последней расходуется 2,5 - 4,5 % свободной извести золы.

## В ы в о д ы

1. Нерастворимые части разных зол различаются, в основном, по содержанию кремнезема и окисла калия. Нерастворимая часть мелких зол содержит больше  $K_2O$  и меньше  $SiO_2$ , чем нерастворимая часть крупных зол.

2. Активность нерастворимой части сланцевой золы приблизительно равна активности минеральных добавок вулканического происхождения. Количество  $CaO$ , связанное за 28 дней, находится в пределах 42...83 мг на 1 г нерастворимой части золы.

3. Растворы, изготовленные из нерастворимой части золы с добавкой извести и вольского песка в отношении 1:1, имеют в 28 дневном возрасте предел прочности на сжатие 100 - 120 кгс/см<sup>2</sup>. Наибольшую прочность имеет вяжущее с добавкой извести в количестве 20 %. Количество извести, необходимое для твердения и долговечности образцов из нерастворимой части, составляет 15-25 % от ее веса. Учитывая содержание нерастворимой части в золе, при пуццолановом твердении последней расходуется 2,5-4,5 % свободной извести золы.



4. Чем больше содержит зола нерастворимой части, тем меньше содержится в ней кремнезема и тем меньше ее активность.

## Л и т е р а т у р а

1. Н. Д и л а к т о р с к и й, Е. Г а л и б и н а, М. К и й л е р. О фазовом составе зол, получаемых при сжигании в пылевидном состоянии, и о вяжущих свойствах сланцевых стекол. В сб. Исследования по строительству. I Ин-т строительства и строит.материалов АН ЭССР, Таллин, 1961.

2. Э.Ю. П и к о а р в. О минералогическом составе Циклонной золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита и ее фракций. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита, I, Таллин, 1959.

3. В.Х. К и к а с, Э.Э. К о г е р м а н. Система золоулавливания Прибалтийской ГРЭС и получаемые на ней виды во-лы. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита, IV, Таллин, 1968.

4. С.М. Р о я к, Э.И. Н а г е р о в а, Г.Г. К о р н и - е н к о. Труды совещания по химии цемента, Москва, 1956.

5. С.М. Р о я к, Э.И. Н а г е р о в а. Труды НИИЦемент. Промстройиздат, 5, 221-224, 1952.

6. Е.А. Г а л и б и н а. Процессы минералообразования, происходящие при нагревании неорганической части кукерсита и твердение сланцевых зол. Автореферат диссертации, Л., 1956.



V. Nurm, V. Kikas

About the Properties of Insoluble Residue of  
Oil Shale Ash

S u m m a r y

The article deals with the results of the chemical composition of shale ash residue insoluble in 3% HCl solution. The activity of insoluble residue was studied and the legitimacies between the activity and the composition of insoluble residue have been stated. The properties of insoluble residue depending on its content in ash are presented.

It has been found that the compressive strength of shale ash mortar depends on the content of insoluble residue in ash.





УДК 666.944.21

В.Э.Нурм, Э.Ю.Пиксарв, В.Х.Кикас

## О СВОЙСТВАХ СТЕКЛОВИДНОЙ ФАЗЫ СЛАНЦЕВЫХ ЗОЛ

Вяжущие свойства сланцевых зол зависят от ее фазового состава и свойств отдельных фаз. Для количественного определения фазового состава сланцевых зол применяется рациональный химический анализ [1,2,3]. В настоящей статье изучаются свойства стекловидной фазы сланцевых зол, т.е. той их части, которая растворяется в трехпроцентном растворе HCl после предварительной обработки зол 5%-ным раствором борной кислоты и 2%-ным раствором соды.

Стекловидная фаза, содержание которой в сланцевых золах колеблется в пределах 15...40 %, состоит в основном из стекла и алюмоферритов и ферритов кальция. Состав стекла не постоянен, о чем можно судить по показателю светопреломления, меняющемуся, главным образом, в пределах 1,50...1,74 [4]. Это подтверждается также разным соотношением окислов в стекловидной фазе отдельных фракций сланцевой золы, полученных при сепарации золы как по удельному весу, так и по крупности зерен.

Н. Дилакторский и др. [4] проводили наблюдения за процессами, проходящими при гидратации капелек сланцезольного стекла в микропрепаратах, изготовленных из сланцезольной суспензии (1 часть золы на 10 частей воды) систематически просматривавшихся под микроскопом. Наблюдения показали, что вокруг капелек стекла вначале появлялись кристаллические новообразования гидросульфалюмината кальция состава  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , затем в препаратах образуются кристаллы, близкие по своим свойствам высокоосновным гидроалюминатам



кальция. Наряду с кристаллическими новообразованиями позднее вокруг капелек стекла наблюдались телеобразные гидросиликаты кальция.

Наблюдения показали [4], что стекло, соответствующее приблизительно среднему составу стекла пылевидной золы, с модулем основности 0,98 и модулем активности 0,28, полученное при полном плавлении сланцевой золы, с водой не реагирует и, следовательно, не обладает самостоятельными гидравлическими свойствами. Растворы извести, гипса, едкого калия и поташа оказывали на него активизирующее действие. Таким образом, стекловидная фаза сланцевых зол, как и шлаки, гидратируется под действием извести, гипса и щелочей. С учетом вышеизложенного, активность стекловидной фазы сланцевой золы определялась по методике, используемой при оценке активности шлаков, т.е. по связыванию  $SO_3$  и  $CaO$  из известково-гипсового раствора.

#### Примененные материалы и методика исследования

Для исследования стекловидной фазы были взяты те же шесть зол, что и при исследовании нерастворимой части в статье "О свойствах нерастворимой части сланцевых зол" настоящего сборника. Данные по взятым золам приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

#### Характеристика зол сланца-кукерсита

| №<br>п/п | Обе-<br>зна-<br>че-<br>ние<br>золы | Электре-<br>станция     | Вид<br>топки<br>сжига-<br>ния<br>топли-<br>ва | Название<br>золы по<br>классифи-<br>кации<br>сланцевых<br>зол [5] | Уд. по-<br>верх-<br>ность<br>золы по<br>Товарову<br>$см^2/г$ | Проч-<br>ность на<br>сжатие<br>раствора<br>в возрас-<br>те 28<br>дней в<br>$кгс/см^2$ |
|----------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | 2                                  | 3                       | 4                                             | 5                                                                 | 6                                                            | 7                                                                                     |
| 1        | А                                  | Прибалтий-<br>ская ГРЭС | пылевидная                                    | мелкая<br>часть                                                   | 3540                                                         | 175                                                                                   |
| 2        | Б                                  | "                       | "                                             | мелкая<br>фракция                                                 | 2200                                                         | 130                                                                                   |
| 3        | В                                  | "                       | "                                             | крупная<br>часть                                                  | 1310                                                         | 83                                                                                    |



| 1 | 2 | 3                       | 4                 | 5                  | 6                  | 7   |
|---|---|-------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-----|
| 4 | Г | Прибалтий-<br>ская ГРЭС | пылевидная        | крупная<br>фракция | 520                | 34  |
| 5 | Д | ТЦ з-да<br>"Мянику"     | "                 | мелкая<br>фракция  | 2700               | 223 |
| 6 | Е | ТЭЦ Таллина             | колоснико-<br>вая | решеточ-<br>ная    | крупная<br>зола I) | 60  |

I) с модулем крупности, применяемой при оценке крупности за-  
полнителей, 5,2.

Так как стекловидную фазу невозможно отделить от нерастворимой части без ее разложения, свойства стекловидной фазы изучались в пробах, состоящих из стекловидной фазы и нерастворимой части.

Для исследования стекловидной фазы пробы зола обрабатывались последовательно 5%-ным раствором борной кислоты при комнатной температуре и 2%-ным раствором соды при 80 °C, промывались дистиллированной водой и сушились при 900 °C в течение 30 минут. Из крупной части летучей зола котлов Прибалтийской ГРЭС стекловидная фаза с нерастворимой частью отделялась также и другим методом. Для этого зола заливалась водой, перемешивалась и нейтрализовалась соляной кислотой по метилоранжу при pH-3,6. Время от времени вода заменялась новой. Обработка зола продолжалась 5 часов. Затем остаток промывался и сушился при 900 °C в течение 30 минут. В дальнейшем эта проба будет обозначаться буквой Ж.

Все полученные пробы измельчались до удельной поверхности 3500 см<sup>2</sup>/г. Количество стекловидной фазы в пробах (стекловидная фаза + нерастворимая часть) было следующее: А - 55,8% Б - 56,1 %, В - 64,2 %, Г - 79,6 %, Д - 42,1 %, Е - 66,5 %, Ж - 32,1 %. Химический состав стекловидных фаз приведен в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что наибольшее количество глинозема и окислов калия и натрия содержится в стекловидных фазах зол А и Д, т.е. в мелких золах. Стекловидные фазы этих



зол содержат наименьшее количество окислов кальция и магния. С укрупнением зол изменяется соотношение приведенных компонентов. Наибольшее количество окислов кальция и магния и наименьшее количество окислов калия и натрия и глинозема содержат стекловидные фазы зол Г и Е, т.е. самых крупных из взятых зол.

Т а б л и ц а 2

Химический состав стекловидной фазы  
сланцевых зол

| Название окисла                                                        | Содержание окислов в стекловидной фазе, в % |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                        | А                                           | Б     | В     | Г     | Д     | Е     | Ж     |
| $\text{SiO}_2$                                                         | 28,6                                        | 27,8  | 26,0  | 27,1  | 27,9  | 21,2  | 27,8  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                                | 11,5                                        | 9,9   | 9,7   | 10,5  | 8,5   | 8,7   | 11,8  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                                                | 18,5                                        | 15,6  | 12,5  | 10,5  | 19,7  | 10,8  | 10,6  |
| $\text{CaO}$                                                           | 24,0                                        | 30,0  | 36,3  | 41,3  | 30,5  | 43,2  | 37,9  |
| $\text{MgO}$                                                           | 6,6                                         | 8,9   | 10,0  | 9,3   | 6,2   | 10,4  | 8,7   |
| $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$                             | 10,8                                        | 7,8   | 5,5   | 1,3   | 7,3   | 5,7   | 3,2   |
| Сумма                                                                  | 100,0                                       | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$                                   | 1,30                                        | 1,92  | 2,90  | 3,93  | 1,55  | 3,99  | 3,58  |
| $\text{CaO} / \text{SiO}_2$                                            | 0,84                                        | 1,08  | 1,40  | 1,53  | 1,09  | 2,03  | 1,37  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$                                 | 0,65                                        | 0,60  | 0,48  | 0,39  | 0,71  | 0,51  | 0,38  |
| $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ | 0,65                                        | 0,90  | 1,22  | 1,34  | 0,83  | 1,67  | 1,21  |

Опыты по связыванию  $\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}$  из известково-гипсового раствора стекловидной фазой проводились по следующей методике: в сухие герметически закупориваемые мензурки, предварительно обработанные насыщенным раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  во избежание растворения щелочных окислов из стекла, помещались навески (стекловидная фаза + нерастворимая часть) в количестве 2,000 г. В мензурки добавлялось по 100,00 мл насыщенного известково-гипсового раствора, с концентрацией  $\text{CaSO}_4$  — 0,610 г/л. Мензурки закрывались и тщательно взбалтывались.



В дальнейшем взбалтывание производилось один раз в сутки, в течение 3 минут. В определенное время мензурки открывались, из них пипетировалось 50 мл прозрачного раствора, в котором определялось содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_3$ . Содержание  $\text{CaO}$  в растворе определялось перманганометрическим методом объемного анализа.  $\text{SO}_3$  определялось весовым методом в виде  $\text{BaSO}_4$ . На основании полученных данных определялось уменьшение содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_3$  в растворе, что выражалось в мг на 1 г пробы (стекловидная фаза + нерастворимая часть). Полученные результаты приведены в таблицах 3 и 4.

Т а б л и ц а 3

Кинетика связывания  $\text{SO}_3$  пробой (стекловидная фаза + нерастворимая часть)

| №<br>пп | Обозначение<br>зола | Количество мг $\text{SO}_3$ , связанное 1 г пробы |     |      |      |      |      |
|---------|---------------------|---------------------------------------------------|-----|------|------|------|------|
|         |                     | Продолжительность связывания в сутках             |     |      |      |      |      |
|         |                     | 1                                                 | 3   | 7    | 14   | 21   | 28   |
| 1       | А                   | 3,5                                               | 8,9 | 15,0 | 26,4 | 37,7 | 42,5 |
| 2       | Б                   | 3,7                                               | 8,7 | 14,7 | 23,4 | 30,2 | 36,0 |
| 3       | В                   | 3,2                                               | 7,5 | 14,3 | 21,5 | 26,5 | 29,8 |
| 4       | Г                   | 3,0                                               | 5,5 | 11,6 | 19,2 | 22,1 | 24,6 |
| 5       | Д                   | 3,1                                               | 8,3 | 12,2 | 25,0 | 35,0 | 38,1 |
| 6       | Е                   | 3,3                                               | 6,5 | 13,7 | 20,8 | 25,4 | 28,0 |
| 7       | Ж                   |                                                   | 0,6 | 1,1  | 3,7  | 7,3  | 10,2 |

Т а б л и ц а 4

Кинетика связывания  $\text{CaO}$  пробой (стекловидная фаза + нерастворимая часть)

| №<br>пп | Обозначение<br>зола | Количество мг $\text{CaO}$ , связанное 1 г пробы |      |      |      |      |      |
|---------|---------------------|--------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|         |                     | Продолжительность связывания в сутках            |      |      |      |      |      |
|         |                     | 1                                                | 3    | 7    | 14   | 21   | 28   |
| 1       | 2                   | 3                                                | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
| 1       | А                   | 5,8                                              | 10,1 | 26,4 | 75,5 | 81,1 | 86,8 |
| 2       | Б                   | 1,6                                              | 4,0  | 11,7 | 19,4 | 31,0 | 40,0 |



| 1 | 2 | 3   | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|---|---|-----|------|------|------|------|------|
| 3 | В |     | 1,9  | 7,0  | 12,8 | 18,2 | 23,4 |
| 4 | Г |     | 0,6  | 6,6  | 11,5 | 15,2 | 18,0 |
| 5 | Д | 1,6 | 5,4  | 13,7 | 31,6 | 59,5 | 75,8 |
| 6 | Е |     | 1,0  | 7,9  | 14,4 | 21,0 | 24,8 |
| 7 | Ж | 2,7 | 11,7 | 21,7 | 35,5 | 45,2 | 56,3 |

### Связывание гипса стекловидной фазой

На основании приведенных данных следует, что количество связанного  $SO_3$  не зависит от содержания стекловидной фазы в пробах. Корреляционный коэффициент между количеством стекловидной фазы и количеством  $SO_3$ , связанного за 28 дней, равен +0,25. Учитывая, что  $SO_3$  в пробах, состоящих из стекловидной фазы и нерастворимой части, связывается только стекловидной фазой и зная количество стекловидной фазы в пробе, можно рассчитать количество мг  $SO_3$ , связанное 1 г стекловидной фазы. Данные по связыванию  $SO_3$  стекловидной фазой приведены в таблице 5, и кинетика связывания показана на фиг. 1.

Т а б л и ц а 5

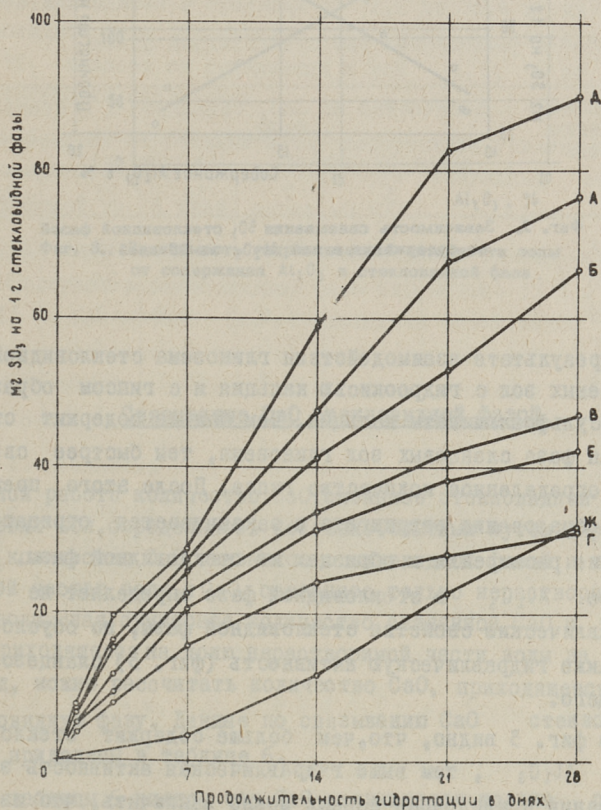
Связывание  $SO_3$  стекловидной фазой

| №<br>пп | Обозначение<br>зоны | Количество мг $SO_3$ , связанное 1 г стекловидной фазы |      |      |      |      |      |
|---------|---------------------|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|         |                     | продолжительность связывания в сутках                  |      |      |      |      |      |
|         |                     | 1                                                      | 3    | 7    | 14   | 21   | 28   |
| 1       | А                   | 6,3                                                    | 16,1 | 26,9 | 47,5 | 67,7 | 76,4 |
| 2       | Б                   | 6,5                                                    | 15,3 | 25,8 | 41,1 | 53,0 | 66,6 |
| 3       | В                   | 5,0                                                    | 11,8 | 22,6 | 33,8 | 41,7 | 47,0 |
| 4       | Г                   | 3,8                                                    | 7,6  | 15,7 | 24,3 | 28,0 | 31,2 |
| 5       | Д                   | 7,4                                                    | 19,7 | 28,8 | 59,0 | 82,7 | 90,0 |
| 6       | Е                   | 5,0                                                    | 9,7  | 20,6 | 31,2 | 38,0 | 42,0 |
| 7       | Ж                   |                                                        | 1,7  | 3,4  | 11,5 | 22,7 | 31,8 |

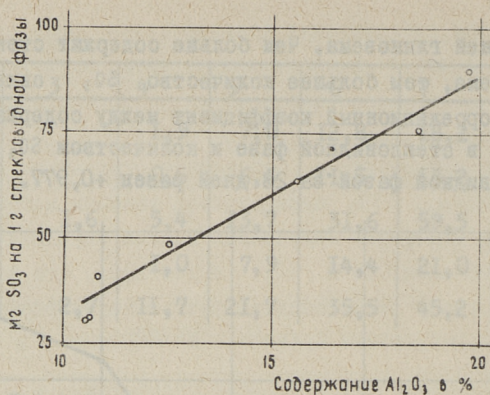
Из данных, приведенных в таблицах 2 и 5, видно, что, количество связанного стекловидной фазой  $SO_3$  зависит от со-



держания в ней глинозема. Чем больше содержит стекловидная фаза глинозема, тем большее количество  $SO_3$  связывается (фиг. 2). Корреляционный коэффициент между содержанием окисла алюминия в стекловидной фазе и количеством  $SO_3$ , связанного стекловидной фазой за 28 дней равен +0,977.



Фиг. 1. Связывание  $SO_3$  стекловидной фазой сланцевых зол: А - мелкая часть летучей золы, Б - мелкая фракция летучей золы, В - крупная часть летучей золы, Г - крупная фракция летучей золы, Д - мелкая фракция летучей золы ТЦ з-да "Маннику", Е - топочная зола слоевого сжигания, Ж - нерастворимая часть, полученная из крупной части летучей золы путем обработки золы  $HCl$ .

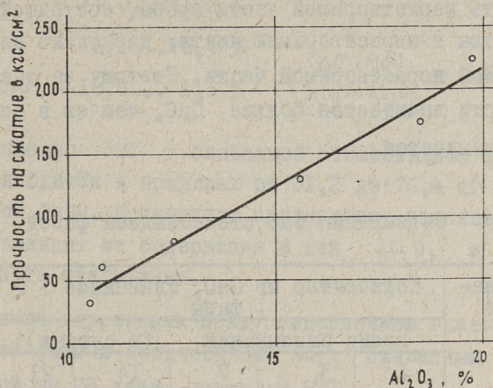


Фиг. 2. Зависимость связывания  $SO_3$  стекловидной фазой от содержания в ней  $Al_2O_3$  за 28 дней.

В результате взаимодействия глинозема стекловидной фазы сланцевых зол с гидроокисью кальция и с гипсом образуются гидросульфоалюминаты кальция. Чем больше содержит стекловидная фаза сланцевых зол глинозема, тем быстрее связывается определенное количество гипса. После этого прекращается образование этtringита и заканчивается отрицательное влияние расширения в образцах из стекловидной фазы. Количество  $Al_2O_3$  в стекловидной фазе определяет не только гидравлические свойства стекловидной фазы, но обуславливает также гидравлическую активность (фиг. 3) сланцезольного вяжущего.

Из фиг. 3 видно, что, чем больше содержит стекловидная фаза  $Al_2O_3$ , тем выше гидравлическая активность зол. На основании приведенных данных можно заключить, что из сланцевых зол можно изготавливать качественные вяжущие — кукурмиты, если стекловидная фаза сланцевых зол содержит  $Al_2O_3$  выше 15 %.





Фиг. 3. Зависимость гидравлической активности золы от содержания  $Al_2O_3$  в стекловидной фазе.

### Связывание $CaO$ стекловидной фазой

В данной работе количество  $CaO$ , связанное стекловидной фазой сланцевых зол, определялось косвенно. Опытным путем определялось количество  $CaO$ , связанное стекловидной фазой и нерастворимой частью золы, и  $CaO$  связанное только нерастворимой частью золы. Зная суммарное количество связанной  $CaO$  и количество, приходящееся на долю нерастворимой части золы за такой же период, можно рассчитать количество  $CaO$ , приходящееся на стекловидную фазу. Данные по связыванию  $CaO$  стекловидной фазой приведены в таблице 6.

Из таблицы 6 видно, что  $CaO$  связывается только стекловидными фазами зол А, Д и Б, т.е. только стекловидными фазами мелких зол. Эти стекловидные фазы содержат по сравнению с другими меньше  $CaO$  (ниже 35 %) и больше  $Al_2O_3$  (выше 15 %). Лучше всего связывание  $CaO$  определяется отношением  $C/A$ . Связывание  $CaO$  стекловидной фазой происходит в случае, когда отношение  $C/A$  меньше двух в процентном отношении или меньше 4-х в молекулярном отношении. Результаты по связыванию  $CaO$  стекловидной фазой, определенные по ука-



занной методике, получаются несколько заниженными, так как активность нерастворимой части пробы, состоящей из стекловидной фазы и нерастворимой части, несколько ниже активности самой нерастворимой части. Поэтому за счет нерастворимой части вычитается больше  $\text{CaO}$ , чем ею в действительности связывается.

Т а б л и ц а 6

Связывание  $\text{CaO}$  стекловидной фазой

| №<br>пп | Обозначение<br>золы | Количество мг $\text{CaO}$ , связанное 1 г стекловидной фазы |      |      |       |       |       |
|---------|---------------------|--------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
|         |                     | время связывания (в сутках)                                  |      |      |       |       |       |
|         |                     | 1                                                            | 3    | 7    | 14    | 21    | 28    |
| 1       | А                   | 9,3                                                          | 15,6 | 39,5 | 118,0 | 119,0 | 122,0 |
| 2       | Б                   | 1,2                                                          | 2,4  | 11,0 | 14,0  | 25,4  | 31,4  |
| 3       | В                   |                                                              |      | 1,6  | 0,9   | 1,6   | 2,5   |
| 4       | Г                   |                                                              |      | 1,5  | 2,3   | 3,0   | 3,3   |
| 5       | Д                   |                                                              |      | 0,9  | 15,1  | 60,6  | 83,7  |
| 6       | Е                   |                                                              |      | 1,3  | 0,6   | 3,0   | 3,2   |
| 7       | Ж                   |                                                              |      | 0,3  | 0,3   | -     | 0,9   |

Следует отметить, что гидравлическая активность растворов, изготовленных на базе сланцевозольных вяжущих — кукуермитов, отношение  $\text{C/A}$  в стекловидной фазе которых в процентном отношении меньше двух, более  $100 \text{ кгс/см}^2$ .

## В ы в о д ы

1. Стекловидная фаза разных сланцевых зол отличается разным содержанием окислов кальция, магния, калия, натрия и алюминия. Стекловидная фаза мелких зол содержит больше  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  и меньше  $\text{CaO}$ , чем стекловидная фаза крупных зол. Стекловидные фазы сланцевых зол характеризуются следующими показателями:

$\text{SiO}_2$  — 28,6...21,2 %       $\text{C/A}$  — 1,30...3,99

$\text{Al}_2\text{O}_3$  — 19,7...10,5 %       $\text{C/S}$  — 0,84...2,03

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 11,8... 8,5 %       $\text{A/S}$  — 0,38...0,71



|                                      |                 |                                                   |
|--------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------|
| CaO                                  | - 24,0...43,2 % |                                                   |
| MgO                                  | - 6,2...10,4 %  |                                                   |
| K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O | - 10,8... 1,3 % | $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} - 0,65...1,67$ |

2. Количество SO<sub>3</sub>, связанное стекловидной фазой за 28 дней, находится в пределах от 31,2 до 76,4 мг на 1 г стекловидной фазы. Количество связанного стекловидной фазой SO<sub>3</sub> зависит от содержания в ней Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и от продолжительности связывания.

Коэффициент корреляции между содержанием глинозема в стекловидной фазе и количеством SO<sub>3</sub>, связанным стекловидной фазой за 28 дней, равен +0,977.

3. CaO связывается только стекловидными фазами зол, которые содержат в стекловидной фазе CaO меньше 35 % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше 15 %. Связывание CaO стекловидной фазой можно охарактеризовать отношением C/A. Если отношение C/A меньше двух в процентном отношении или меньше четырех в молекулярном отношении, то стекловидная фаза связывает CaO.

4. Из сланцевых зол, стекловидная фаза которых содержит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше 15 % и отношение CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которых меньше 2-х в процентном отношении, можно изготавливать качественные вяжущие-кукермиты, с гидравлической активностью выше 100 кг/см<sup>2</sup>.

## Л и т е р а т у р а

1. С.М. Р о я к, Э.И. Н а г е р о в а. Труды НИИЦемент, Премстройиздат 5, 221-234, 1952.

2. С.М. Р о я к, Э.И. Н а г е р о в а, Г.Г. К о р н и - е н к о. Труды совещания по химии цемента. М., 42-62, 1956.

3. Е.А. Г а л и б и н а. Процессы минералообразования, происходящие при нагревании неорганической части кукурсита и твердение сланцевых зол. Автореферат диссертации, Л. 1956.

4. Н.Л. Д и л а к т е р с к и й, Е.А. Г а л и б и н а, М.А. К и й л е р. О фазовом составе зол, получаемых при сжигании кукурсита в пылевидном состоянии, и о вяжущих свойствах сланцевозольных стекол. В сб. Исследования по стро-

ительству. I, Институт строительства и строит. материалов  
АН ЭССР, Таллин, 1961.

5. В.Х. Кикас, Э.Э. Когерманн. Система золоулавливания Прибалтийской ГРЭС и получаемые на ней виды золы. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукерсита. IV, Таллин, 1968.

V.Nurm, V.Kikas, E.Piksarv

About the Properties of the Glassy Phase of Oil  
Shale Ash

S u m m a r y

The article deals with the results of the chemical composition of the glassy phase of oil shale ash. With the creation of the fineness of the fly ash particles the content of  $Al_2O_3$  in glassy phase increased, and content of  $CaO$  in glassy phase diminished. The activity of the glassy phase of oil shale ash has been determined by the binding lime and gypsum from lime-gypsum solutions. It has been found that the content of bound gypsum depends on the content of  $Al_2O_3$  in glassy phase. Glassy phase binds lime if its content of  $CaO$  is smaller than 35% and that of  $Al_2O_3$  greater than 15%.

It has been found that the compressive strength of shale ash mortar depends on the content of glassy phase in ash.



УДК 666.944.21-36

В.Х.Кикас, В.Э.Нурм, Э.Ю.Пиксарв

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ МЕЛКОЙ ФРАКЦИИ  
ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА ПРИ  
ПОМОЩИ РАЦИОНАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Процессы, происходящие при твердении вяжущих веществ, возможно изучать комплексно с применением различных современных методов анализа: рентгеноструктурного, термического петрографического и электронно-микроскопического. До настоящего времени химические методы анализа в этой области недооценивались, хотя они позволяют вместе с другими методами анализа получить объективную картину процессов твердения.

Методика рационального анализа для определения минералогического состава негидратированных цементов и зол разработана уже довольно обстоятельно [1-3]. В работе Н.И. Фатеева и В.К. Козлова [4] исследовалась возможность использования рационального анализа для изучения фазового состава гидратированных проб. На основании опытных данных с синтетическими пробами было заключено, что в 5%-ном растворе борной кислоты полностью разлагаются высокосульфатная и низкосульфатная форма гидросульфоалюмината кальция, а гидроксиды алюминия разлагаются только частично в зависимости от условий образования. Исследовалась также 5%-ная борнокислая вытяжка как цемента, так и цементного камня. По мнению авторов [4], одной из причин повышения содержания СаО в борнокислой вытяжке гидратированной пробы по сравнению с исходной могло служить разложение гидросульфоалюминатов кальция, которые образовались в ходе твердения.



Следует отметить, что в гидратированных пробах зола увеличения содержания  $\text{CaO}$  в борнокислой вытяжке за счет разложения гидросульфоалюминатов кальция должно быть небольшое, так как они образуются, в основном, за счет гидроокиси кальция и гипса, растворимых в борной кислоте, и монокальциевого алюмината.

В данной работе исследовалась возможность использования рационального анализа для изучения изменения фазового состава при гидратации мелких фракций летучих зол сланца-кукерита.

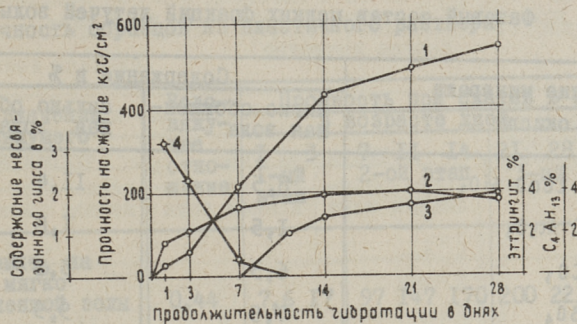
Для исследования были взяты мелкая фракция летучей зола ТЦ з-да "Мяннику" и мелкая фракция летучей зола Прибалтийской ГРЭС. Зола от котлоагрегатов Прибалтийской ГРЭС — это более сильно обожженная зола, ввиду того, что температура топки выше, а из-за больших размеров котлов пребывание частичек зола в топке продолжительнее, чем у мягко обожженной зола ТЦ з-да "Мяннику".

Ввиду того, что эти зола получены при разном температурном режиме, потребовалась разная продолжительность помола для получения из этих зол вяжущих с одинаковой удельной поверхностью. Первая из них размалывалась в лабораторной шаровой мельнице 2 часа, вторую пришлось размалывать 8 часов, чтобы удельные поверхности по Товарову были одинаковы —  $5200 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Фазовый состав использованных мелких фракций приведен в таблице 1.

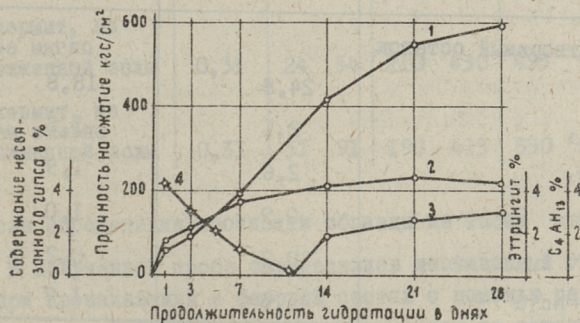
Гидравлическая активность полученных сланцезольных вяжущих-кукермитов оценивалась по прочности образцов, изготовленных на базе пластичного раствора 1:3 (вяжущее : вольский песок) с одинаковым водовязущим отношением, равным 0,44, при распыле конуса 12,5...13,5 см и из теста нормальной густоты с водовязущим отношением 0,31. Из раствора были изготовлены образцы размером 4 x 4 x 4 см, а из теста — размером 2 x 2 x 2 см. Твердение образцов происходило в насыщенной влагой среде при температуре  $+20^\circ\text{C}$ . Прочность на сжатие приведена для раствора в таблице 2, а для теста в таблице 3. Кинетика твердения теста показана на фиг. 1 и 2.





Фиг. 1. Кинетика твердения теста мелкой фракции летучей золы ТЩ 3-да "Минику":

- 1 - прочность на сжатие ,
- 2 - количество этtringита ( относительные % ),
- 3 - количество  $C_4AH_{13}$  ( относительные % ),
- 4 - содержание несвязанного глисса.



Фиг. 2. Кинетика твердения теста мелкой фракции летучей золы Прибалтийской ГРЭС :

- 1 - прочность на сжатие ,
- 2 - количество этtringита ( относительные % ),
- 3 - количество  $C_4AH_{13}$  ( относительные % ),
- 4 - содержание несвязанного глисса.

Т а б л и ц а I

## Фазовый состав мелких фракций летучей золы

| Название минерала<br>или окисла            | Содержание в %             |                             |
|--------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|                                            | мягко обожжен-<br>ная зола | сильно обожжен-<br>ная зола |
| $\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$   | 8,5                        | 11,4                        |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$   | 1,5                        | 1,8                         |
| $\text{CaCO}_3$                            | 6,3                        | 3,2                         |
| $\text{CaSO}_4$                            | 7,5                        | 9,9                         |
| $\text{CaO}_{\text{св}}$                   | 13,1                       | 13,2                        |
| Стекловидная фаза                          |                            |                             |
| $\text{SiO}_2$                             | 8,8                        | 9,7                         |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                    | 3,3                        | 3,3                         |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                    | 5,9                        | 5,4                         |
| $\text{CaO}$                               | 7,5                        | 9,0                         |
| $\text{MgO}$                               | 1,9                        | 3,6                         |
| $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ | 2,9                        | 3,6                         |
| Всего стекловидной фазы                    | 30,3                       | 34,6                        |
| Нерастворимый остаток                      |                            |                             |
| $\text{SiO}_2$                             | 24,8                       | 18,8                        |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                    | 2,1                        | 1,8                         |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                    | 2,6                        | 1,9                         |
| $\text{CaO}$                               | 0,9                        | 1,0                         |
| $\text{MgO}$                               | 0,2                        | 0,2                         |
| $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ | 1,8                        | 1,7                         |
| Всего нерастворимого<br>остатка            | 32,4                       | 25,4                        |



Т а б л и ц а 2

Прочность образцов из пластичного раствора

| №<br>пп | Обозначение<br>вяжущего                       | Водо-<br>вяжу-<br>щее<br>отно-<br>шение | Прочность при сжатии в кгс/см <sup>2</sup><br>в возрасте дней |    |           |     |              |     |     |         |
|---------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----|-----------|-----|--------------|-----|-----|---------|
|         |                                               |                                         | I 3                                                           |    | 7 II I4   |     | 2I 28 56 360 |     |     |         |
|         |                                               |                                         | I-ый<br>этап                                                  |    | 2-ой этап |     | 3-ий этап    |     |     |         |
| 1.      | Кукермит, на<br>базе мягко<br>обоженной золы  | 0,44                                    | 7,6                                                           | I7 | 97        | I47 | I70          | 200 | 223 | 260 310 |
| 2.      | Кукермит, на<br>базе сильно<br>обоженной золы | 0,44                                    | 2I                                                            | 36 | 78        | I42 | I83          | 2I3 | 237 | 303 350 |

Т а б л и ц а 3

Прочность образцов из теста

| №<br>пп | Обозначение<br>вяжущего                       | Водо-<br>вяжу-<br>щее<br>отно-<br>шение | Прочность при сжатии в кгс/см <sup>2</sup><br>в возрасте дней |    |              |     |              |     |     |     |
|---------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----|--------------|-----|--------------|-----|-----|-----|
|         |                                               |                                         | I 3                                                           |    | 7 I4         |     | 2I 28 56 360 |     |     |     |
|         |                                               |                                         | I-ый<br>этап                                                  |    | 2-ой<br>этап |     | 3-ий<br>этап |     |     |     |
| 1.      | Кукермит, на<br>базе мягко<br>обоженной золы  | 0,3I                                    | 24                                                            | 54 | 2I0          | 430 | 493          | 540 | 570 | 630 |
| 2.      | Кукермит, на<br>базе сильно<br>обоженной золы | 0,3I                                    | 5I                                                            | 9I | I90          | 4I3 | 550          | 595 | 650 | 700 |

После определения прочности образцы из теста измельча-  
лись. В полученной пробе определялись несвязанный гипс, по-  
тери при прокаливании и фазовый состав с помощью рациональ-  
ного анализа. Несвязанный гипс определялся по методу Гудо-  
вича [5]. Результаты в пересчете на прокаленное вещество  
приведены в таблице 4 и на фиг. I и 2. В таблице 4 приведе-  
ны также расчетные данные эттрингита в твердеющем тесте,  
считая, что весь связанный гипс входит в состав высокосуль-  
фатной формы гидросульфогидрата кальция.



Т а б л и ц а 4

Несвязанный гипс и этtringит в твердеющем  
при +20 °С в тесте (в пересчете на прока-  
ленное вещество)

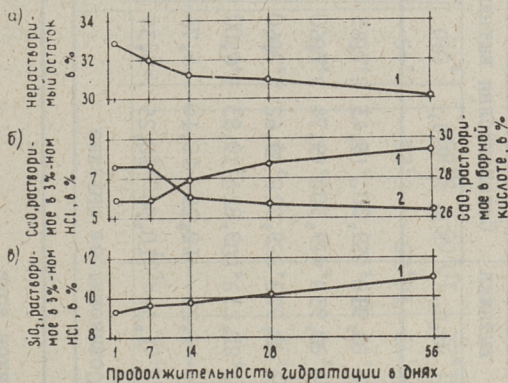
| №<br>пп | Продолжи-<br>тельность<br>гидратации<br>в сутках | Содержание в %             |                             |                            |                             |
|---------|--------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|         |                                                  | несвязанный гипс           |                             | этtringит                  |                             |
|         |                                                  | мягко обож-<br>женная зола | сильно обож-<br>женная зола | мягко обож-<br>женная зола | сильно обож-<br>женная зола |
| I       | 0                                                | 7,5                        | 9,9                         |                            |                             |
| 2       | I                                                | 3,2                        | 4,4                         | 13,6                       | 16,9                        |
| 3       | 3                                                | 2,3                        | 3,1                         | 16,3                       | 20,8                        |
| 4       | 5                                                | 1,4                        | 2,0                         | 19,1                       | 24,2                        |
| 5       | 7                                                | 0,4                        | 1,3                         | 22,3                       | 26,4                        |
| 6       | II                                               | -                          | 0,1                         | 23,3                       | 30,0                        |
| 7       | 14                                               | -                          | -                           | -                          | 30,3                        |

Рациональный анализ проводился по методике, разработанной Е. Галибиной [3]. Навеска гидратированной пробы в количестве 0,5000 г обрабатывалась последовательно 150 мл 5%-ного раствора борной кислоты на механической мешалке I час 15 минут, 100,0 мл 2%-ного раствора соды при температуре +80 °С I час 15 минут и 100,0 мл 3%-ного раствора соляной кислоты на водяной бане I час. В борнокислой вытяжке определялись  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  в содовой вытяжке —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и в солянокислой вытяжке  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  (сумма  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Результаты, в пересчете на прокаленное вещество, приведены в таблицах 5 и 6. Содержание  $\text{CaO}$  в борнокислой вытяжке, содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  в стекловидной фазе и количество нерастворимого остатка в зависимости от продолжительности гидратации проб показаны на фиг. 3 и 4.

Кроме вышеуказанных показателей, в гидратированных пробах определялась связанная вода и снимались рентгенограммы. Для этого проба высушивалась при 25 °С и при давлении 25 мм рт.ст. для удаления несвязанной воды. В этих услови-

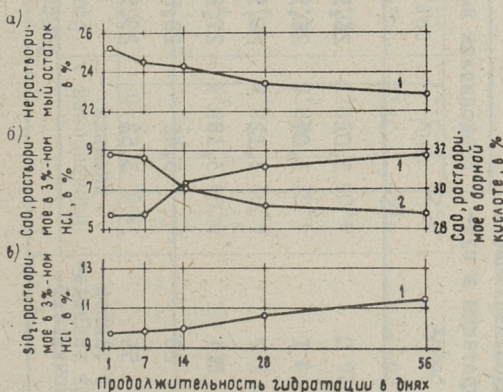


ях достигается резкое прекращение гидратации проб. По данным Т. Любимовой [6] при давлении в 25 мм рт.ст. и 25 °С еще не должно происходить заметного разложения гидросульфоалюминатов кальция.



Фиг. 3. Гидратация мелкой фракции летучей золы ТЭЗ-да "Мыннику":

- а) 1 - количество нерастворимого в 3 %-ном растворе HCl остатка.  
 б) 1 - количество CaO, растворимое в борной кислоте, 2 - количество CaO, растворимое в 3 %-ном HCl.  
 в) 1 - количество SiO<sub>2</sub>, растворимое в 3 %-ном HCl.



Фиг. 4. Гидратация мелкой фракции летучей золы Прибалтийской ГРЭС:

- а) 1 - количество нерастворимого в 3 %-ном растворе HCl остатка.  
 б) 1 - количество CaO, растворимое в борной кислоте, 2 - количество CaO, растворимое в 3 %-ном HCl.  
 в) 1 - количество SiO<sub>2</sub>, растворимое в 3 %-ном HCl.

Таблица 5

## Гидратация мягко обожженной золы

| № пп | Продолжительность гидратации в сут-ках | Содержание в %      |      |                  |                                |                      |                               |      |      | Нераст-воримый остаток |
|------|----------------------------------------|---------------------|------|------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------------------|------|------|------------------------|
|      |                                        | Борнокислая вытяжка |      | Содовая вытяжка  |                                | Солянокислая вытяжка |                               |      |      |                        |
|      |                                        | SiO <sub>2</sub>    | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub>     | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  |                        |
| 1    | 0                                      | 3,01                | 26,9 | 0,29             | 0,98                           | 9,00                 | 9,43                          | 7,65 | 1,96 | 33,30                  |
| 2    | 1                                      | 3,05                | 26,9 | 0,51             | 0,93                           | 9,30                 | 9,74                          | 7,60 | 1,91 | 32,90                  |
| 3    | 7                                      | 3,12                | 26,9 | 0,46             | 0,97                           | 9,72                 | 9,62                          | 7,60 | 2,07 | 32,00                  |
| 4    | 14                                     | 3,18                | 27,9 | 0,40             | 1,23                           | 9,82                 | 9,83                          | 6,00 | 1,60 | 31,20                  |
| 5    | 28                                     | 3,42                | 28,8 | 0,80             | 1,25                           | 10,25                | 10,10                         | 5,73 | 1,45 | 31,00                  |
| 6    | 56                                     | 3,52                | 29,5 | 0,50             | 1,34                           | 10,96                | 10,25                         | 5,37 | 1,28 | 30,10                  |



## Гидратация сильно обожженной золы

| № пп | Продолжитель-<br>ность гидрата-<br>ции в сутках | Содержание в %         |      |                  |                                |                      |                               | Нераство-<br>римый<br>остаток |      |      |
|------|-------------------------------------------------|------------------------|------|------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|------|
|      |                                                 | Борнокислая<br>вытяжка |      | Содовая вытяжка  |                                | Солянокислая вытяжка |                               |                               |      |      |
|      |                                                 | SiO <sub>2</sub>       | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub>     | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                               | CaO  | MgO  |
| 1    | 0                                               | 4,04                   | 28,4 | 0,64             | 1,14                           | 9,80                 | 9,00                          | 9,14                          | 3,62 | 25,8 |
| 2    | 1                                               | 4,02                   | 28,8 | 0,60             | 1,12                           | 9,70                 | 9,55                          | 8,78                          | 2,98 | 25,2 |
| 3    | 7                                               | 4,02                   | 28,8 | 0,51             | 1,18                           | 9,90                 | 9,45                          | 8,65                          | 3,06 | 24,5 |
| 4    | 14                                              | 4,05                   | 30,3 | 0,21             | 1,39                           | 9,93                 | 10,02                         | 7,08                          | 2,58 | 24,3 |
| 5    | 28                                              | 4,26                   | 31,2 | 0,44             | 1,30                           | 10,73                | 10,05                         | 6,22                          | 2,45 | 23,4 |
| 6    | 56                                              | 4,24                   | 31,7 | 0,60             | 1,46                           | 11,22                | 10,05                         | 5,85                          | 1,72 | 22,9 |

Содержание этtringита и гидроалюминатов кальция в тесте, определенных рентгеноструктурным методом, показано на фиг. 1 и 2 в относительных процентах.

Связанная вода определялась как разность потерь при прокаливании и по содержанию  $\text{CO}_2$  в гидратированной пробе. Данные о содержании связанной воды в гидратированных пробах, в пересчете на прокаленное вещество, приведены в таблице 7 и на фиг. 1 и 2.

Т а б л и ц а 7

Содержание связанной воды в твердеющем тесте  
мелкой фракции летучей золы при  $+20^\circ\text{C}$

| №<br>пп | Продолжительность<br>гидратации в сут-<br>ках | Содержание связанной воды<br>в % |                             |
|---------|-----------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
|         |                                               | мягко обожжен-<br>ная зола       | сильно обожжен-<br>ная зола |
| 1       | I                                             | 9,7                              | 13,6                        |
| 2       | 3                                             | 11,7                             | 14,9                        |
| 3       | 5                                             | 12,9                             | 16,0                        |
| 4       | 7                                             | 15,9                             | 19,5                        |
| 5       | II                                            | 18,9                             | 21,0                        |
| 6       | 14                                            | 19,4                             | 21,8                        |
| 7       | 21                                            | 20,0                             | 22,5                        |
| 8       | 28                                            | 20,3                             | 22,9                        |
| 9       | 56                                            | 20,8                             | 23,6                        |

### Обсуждение результатов

Из данных таблицы I видно, что сильно обожженная зола содержит по сравнению с мягко обожженной золой в 1,12 раза больше новообразований — клинкерных минералов, ангидрита и стекловидной фазы и в 0,74 раза меньше непрореагировавшей неорганической части сланца: первичных минералов ( $\text{CaCO}_3$ ) и нерастворимого остатка.

Из таблиц 2 и 3 видно, что прочность на сжатие образцов из теста и раствора изменяется аналогично. В начальный пе-



риод до трехдневного возраста прочность на сжатие образцов на базе вяжущего из мягко обожженной золы ниже, чем соответствующие показатели сильно обожженной золы. Затем наблюдается резкий подъем прочности, причем прирост прочности на сжатие мелкой фракции летучей золы Прибалтийской ГРЭС меньше, чем мелкой фракции летучей золы ТЦ з-да "Мяннику". Прочность в 7 и 11 дневном возрасте раствора и в 7 и 14 дневном возрасте теста из мягко обожженной золы больше, чем соответствующие показатели сильно обожженной золы. В более поздние сроки твердения прочность мелкой фракции летучей золы ТЦ з-да "Мяннику" растет медленнее, чем у мелкой фракции летучей золы Прибалтийской ГРЭС. Прочность на сжатие 21, 28 и 56 дневного возраста раствора и теста сильно обожженной золы больше, чем соответствующие показатели мягко обожженной золы. Таким образом, процессы, происходящие при твердении сланцезольных растворов, аналогичны процессам, происходящим при твердении теста. Поэтому в данной статье физико-химические процессы, происходящие при гидратации сланцезольных вяжущих, изучаются на основе теста золы.

Из данных, приведенных в таблицах 5 и 6, и из фиг. 3 и 4 видно, что при гидратации мелкой фракции летучей золы количество  $\text{CaO}$ , растворимое в борной кислоте, в начальный период гидратации (1...7 дней) почти не изменяется. При этом из новообразований в основном образуется этtringит, который разлагается в борнокислой вытяжке. Этtringит образуется за счет  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{CaSO}_4$ , также растворимых в борной кислоте, и за счет монокальцевого алюмината. Общее количество растворимого в борной кислоте  $\text{CaO}$  при этом мало изменяется.

При дальнейшем твердении больше гидратируется стекло-видной фазы, образуются гидроалюминаты кальция и гидросульфоалюминаты кальция за счет  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  стекловидной фазы, что обуславливает увеличение содержания  $\text{CaO}$  в борнокислой вытяжке. Так к 56 дню твердения количество  $\text{CaO}$ , растворимое в борной кислоте, в случае мягко обожженной золы увеличивается на 2,6 %, а сильно обожженной золы — на



3,3 %, что составляет соответственно 9,7 и 11,6 % от первоначального количества  $\text{CaO}$ , растворимого в борной кислоте.

Из данных таблиц 5 и 6 и фиг. 3 и 4 видно, что, несмотря на растворение низкоосновных гидросиликатов кальция в 3 %-ном растворе соляной кислоты, содержание  $\text{CaO}$  в стекловидной фазе уменьшается в процессе гидратации. По всей вероятности, гидролиз стекловидной фазы направлен в основном на образование гидроалюминатов кальция, где расходует-ся часть  $\text{CaO}$ , находящаяся в стекловидной фазе, что и обуславливает уменьшение содержания  $\text{CaO}$  в стекловидной фазе.

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в солянокислой вытяжке отдельно не определялось, а определялась сумма  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Последняя увеличивается с продолжительностью гидратации, несмотря на то, что часть  $\text{Al}_2\text{O}_3$  стекловидной фазы принимает участие в образовании гидросульфалюминатов и гидроалюминатов кальция. Увеличение суммы  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , по-видимому, объясняется гидролизом окислов железа нерастворимой части при твердении и растворением продуктов гидратации в 3 %-ном растворе  $\text{HCl}$ .

На основе таблиц 5 и 6 и фиг. 3 и 4 количество растворимого в 3%-ном растворе соляной кислоты кремнезема увеличивается, а количество нерастворимого остатка уменьшается с увеличением продолжительности гидратации. Уменьшение содержания нерастворимого остатка подтверждает способность нерастворимого остатка связывать  $\text{CaO}$ , как показано в статье "О свойствах нерастворимой части сланцевых зол" настоящего сборника, с образованием гидросиликатов кальция (см. стр. 3).

Из фигур 1 и 2 видно, что содержание несвязанного гипса в тесте, изготовленном из мелкой фракции летучей сланцевой золы, уменьшается с увеличением продолжительности твердения.

Гипс в тесте сильно обожженной золы связывается к 11 дню твердения, а у мягко обожженной золы - к 7 дню твердения. Из фиг. 1 и 2 видно, что скачкообразное увеличение проч-



ности образцов из сланцезольного вяжущего происходит вслед за исчезновением гипса в твердой фазе и совпадает с началом образования гексагональной фазы  $C_4AH_{13}$ , образование которой установлено рентгеноструктурным методом. Сказанное вполне согласуется с термографическими исследованиями, проведенными Э. Пиксарвом [7], установившим, что с окончанием образования гидросульфоалюминатов кальция начинается резкий подъем прочности раствора, изготовленного на базе мелкой фракции летучей золы сланца-кукерсита.

На основании проведенных опытов можно объяснить различия в твердении зол, образовавшиеся при разных условиях сжигания.

I-ый этап, до трехдневного возраста, — прочность образцов из сильно обожженной золы больше, чем прочность образцов из мягко обожженной золы. Это, видимо, объясняется гидратным твердением извести высокотемпературной золы, свободная известь которой гидратируется медленнее, чем свободная известь мягко обожженной золы, что в основном, создает начальную прочность образца.

2-ой этап, для образцов от 7 до 14 дневного возраста, — когда прирост прочности образцов из теста и раствора мягко обожженной золы больше, чем образцов из теста и раствора сильно обожженной золы. Это объясняется тем, что в образцах из мягко обожженной золы гашение свободной извести и образование этtringита, обуславливающие расширение теста и ослабление структуры камня, заканчиваются раньше, чем в образцах из сильно обожженной золы. Так гипс в тесте мелкой фракции летучей золы ТЦ з-да "Мянику" связывается к 7 дню твердения, у мелкой же фракции летучей золы Прибалтийской ГРЭС к II дню, а вслед за исчезновением гипса происходит скачкообразное увеличение прочности.

3-ий этап, начиная с 14-дневного возраста, — прочность сильно обожженной золы больше, чем мягко обожженной золы. Как видно из таблицы I, сильно обожженная зола содержит больше гидравлически активных составляющих, чем мягко обожженная зола. Мелкая фракция летучей золы Прибалтийской ГРЭС



содержит в I,35 раза больше  $\beta$ - $C_2S$  и в I,II раза больше стекловидной фазы, чем мелкая фракция летучей золы ТЦ э-да "Мяннику". Это все обуславливает больший рост прочности при длительном твердении сильно обожженной золы, чем у мягко обожженной золы.

### Л и т е р а т у р а

1. С.М. Р о я к , Э.И. Н а г е р о в а. Труды НИИЦемен-та, Промстройиздат, 5.221-234, 1952.

2. С.М. Р о я к , Э.И. Н а г е р о в а, Г.Г. К о р н и - е н к о. Труды совещания по химии цемента. М., 42-46, 1956.

3. Е.А. Г а л и б и н а. Процессы минералообразования, происходящие при нагревании неорганической части кукуерсита и твердение сланцевых зол. Автореферат диссертации, Л., 1956.

4. Н.И. Ф а т е е в а, В.К. К о з л о в а. О возможности использования метода рационального химического анализа для исследования продуктов твердения портландцемента. Изв. высш. учебных заведений. Строительство и архитектура, №12, 1964.

5. Л.А. Г у д о в и ч. Цемент, 3, 16. 1950.

6. Т. Ю. Л ю б и м о в а. О термической устойчивости гидросульфоалюминатов кальция. Доклады АН СССР, № 6, 1954.

7. Э.Ю. П и к с а р в. О составе, процессе твердения и вяжущих свойствах мелких фракций летучей золы пылевидного сжигания сланца-кукуерсита. Автореферат диссертации. Таллин, 1965.



V.Kikas, V.Nurm, E.Piksarv

The Investigation of Hydration Products of  
the Fine Fraction of Oil Shale Fly Ash with  
Rational Analysis

S u m m a r y

The article deals with the results of the investigation of the hydration process of the paste of the fine fraction of oil shale fly ash. The hydration of ash has been studied by means of the methods of chemical rational analysis and rentgenographical analysis. It has been found that at hydration the content of lime that dissolved in bohric acid increased, and the content of CaO in glassy phase diminished with prolonged hydration time. The content of  $\text{SiO}_2$  that dissolved in 3% HCl solution increased, and the content of unsoluble residue in 3% HCl solution diminished with prolonged hydration time.

The stages of the hardening of ash depending on the physical-chemical process have been stated.





УДК 666.944.21:181

В.Х. Кикас, В.Э. Нурм, Э.Ю. Пиксарв

## О ХАРАКТЕРЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЛАНЦЕВЫХ ЗОЛ

Вязущие свойства многофазных вязущих зависят от состава и соотношения отдельных фаз в них. Выбор правильных соотношений между отдельными фазами в вязущем позволяет получать максимальную гидравлическую активность и улучшать другие свойства. Этот вопрос является актуальным и для многофазных сланцезольных вязущих.

Выявление оптимального состава вязущих может опираться лишь на хорошо изученные взаимосвязи между фазовыми показателями и их гидравлической активностью. Для сланцезольных вязущих, являющихся относительно новым материалом, в выявлении оптимального состава сделаны лишь первые попытки [1-5]. Примером практического использования оптимального состава является фракционирование летучей золы [1] как по удельному весу, так и по крупности зерен и получение на основе отдельных фракций качественных строительных материалов.

Сланцевая зола состоит из следующих, сгруппированных по типу твердения или по свойствам фаз, клинкерных минералов:  $\beta$ -двухкальциевого силиката и монокальциевого алюмината, воздушных вязущих - свободной извести и ангидрита, стекловидной фазы и нерастворимого остатка. Гидравлическая активность сланцезольных вязущих зависит не только от их фазового состава, но и от состава и физического состояния отдельных фаз.

Получение возможно достоверных связей между составом и гидравлическими свойствами зол должно опираться на обра-



ботку большого количества опытных данных с помощью математико-статистических методов.

В данной статье на основании большого количества опытных данных изучается связь между фазовым составом золы и ее гидравлической активностью у различных видов зол с помощью корреляционного анализа.

### Методика исследования

Для исследования было использовано 5 различных групп сланцевых зол, в том числе 34 топочные золы слоевого сжигания, 33 топочные золы пылевидного сжигания, 70 крупных частей, 33 мелкие части и 24 мелкие фракции летучей золы пылевидного сжигания и, кроме того, 140 различных фракций летучей золы.

Использованные сланцевые золы подвергались помолу в одинаковых условиях в лабораторной шаровой мельнице. Гидравлическая активность определялась по пределу прочности на сжатие образцов размером 4x4x4 см, изготовленных на базе пластичного раствора 1:3 (вяжущее:вольский песок), при расплыве конуса 12,5...13,5 см. Твердение раствора происходило во влажной среде при температуре +20 °С. Гидравлическая активность вяжущего определялась в возрасте 28 дней и лишь в отдельных случаях рассматривались прочности в других возрастах, о чем будет указано особо.

Минералогический состав использованных зол определялся рациональным анализом [6,7,8].

В ходе химического рационального анализа определялись окислы кальция и кремния, растворимые в 5 %-ной борной кислоте, окислы алюминия и кремния, растворимые в 2 %-ном растворе соды, окислы кремния, железа, алюминия, кальция и магния, растворимые в 3 %-ном растворе соляной кислоты и нерастворимый в 3 %-ном растворе соляной кислоты остаток. По данным рационального анализа вычислялся фазовый состав сланцевых зол: двухкальциевый силикат ( $\beta$ - $C_2S$ ) по количеству  $SiO_2$ , растворимого в борной кислоте, монокальциевый алюминат (CA) по количеству  $Al_2O_3$ , растворимого в содовой вытяжке, состав стекловидной фазы и нерастворимый остаток в ходе анализа. Из отдельных навесок определялись  $CaO_{св}$ ,  $SO_3$  и  $CO_2$ .



## Статистические показатели для топочных зол

| №<br>пп | Название минерала<br>или окисла        | Топочная зола слоевого сжигания |               |                                  |                                  | Топочная зола пылевидного сжигания |               |         |                                  |
|---------|----------------------------------------|---------------------------------|---------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------|---------|----------------------------------|
|         |                                        | Количество в %                  |               | Коеффици-<br>ент вариации<br>в % | Коеффици-<br>ент вариации<br>в % | Количество в %                     |               | среднее | Коеффици-<br>ент вариации<br>в % |
|         |                                        | мини-<br>мум                    | макси-<br>мум |                                  |                                  | мини-<br>мум                       | макси-<br>мум |         |                                  |
| I       | 2                                      | 3                               | 4             | 5                                | 6                                | 7                                  | 8             | 9       | 10                               |
| 1.      | $\beta - \text{Ca}_2\text{S}$          | 4,01                            | 8,82          | 6,26                             | 16,3                             | 2,46                               | 25,03         | 13,16   | 43,8                             |
| 2.      | Ca                                     | 0,56                            | 1,82          | 1,10                             | 22,5                             | 0,31                               | 2,12          | 1,72    | 27,1                             |
| 3.      | $\text{CaO}_{\text{св}}$               | 4,00                            | 17,6          | 11,94                            | 24,1                             | 9,4                                | 30,5          | 21,5    | 27,5                             |
| 4.      | $\text{CaSO}_4$                        | 5,60                            | 9,20          | 6,95                             | 12,6                             | 2,04                               | 6,60          | 3,67    | 18,7                             |
| 5.      | $\text{CaCO}_3$                        | 9,82                            | 35,13         | 21,05                            | 26,6                             | 1,62                               | 54,93         | 9,98    | 117,0                            |
| 6.      | $\text{SiO}_2$<br>стекловидной<br>фазы | 5,21                            | 12,02         | 8,53                             | 20,1                             | 2,22                               | 10,66         | 7,66    | 27,5                             |
| 7.      | $\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>— " —       | 2,25                            | 3,38          | 2,68                             | 10,4                             | 2,05                               | 4,98          | 4,06    | 18,7                             |
| 8.      | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>— " —       | 2,63                            | 4,38          | 3,54                             | 11,5                             | 0,92                               | 4,31          | 2,76    | 24,8                             |
| 9.      | CaO<br>— " —                           | 6,62                            | 12,91         | 9,55                             | 17,4                             | 5,61                               | 15,60         | 11,60   | 28,1                             |
| 10.     | $\text{MgO}$<br>— " —                  | 1,10                            | 2,40          | 1,75                             | 18,7                             | 1,99                               | 5,75          | 3,63    | 18,4                             |
| II.     | Всего стекловидной<br>фазы             | 19,01                           | 33,93         | 26,23                            | 14,7                             | 15,03                              | 37,32         | 29,70   | 18,7                             |

Продолжение таблицы I

| I   | 2                                                        | 3     | 4     | 5     | 6    | 7    | 8     | 9    | 10   |
|-----|----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| 12. | $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$<br>стекло-<br>видной<br>фазы     | 0,32  | 0,60  | 0,38  | 17,0 | 0,23 | 0,48  | 0,37 | 17,8 |
| 13. | $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$<br>"-                    | 0,81  | 1,03  | 0,94  | 7,0  | 1,08 | 4,75  | 1,58 | 30,0 |
| 14. | $\frac{CaO}{Al_2O_3}$<br>"-                              | 1,96  | 3,49  | 2,70  | 9,5  | 3,09 | 9,95  | 4,20 | 25,3 |
| 15. | $\frac{CaO}{SiO_2}$<br>"-                                | 1,00  | 1,33  | 1,13  | 7,1  | 1,26 | 4,12  | 1,61 | 30,1 |
| 16. | Нерастворимый<br>остаток                                 | 13,92 | 23,62 | 18,35 | 12,8 | 5,06 | 15,41 | 8,88 | 36,0 |
| 17. | Прочность на<br>сжатие раствора<br>в возрасте<br>28 дней | 13    | 93    | 51    | 44,2 | 11   | 56    | 35   | 26,6 |



Статистические показатели для крупной и мелкой части летучей сланцевой золы

| №<br>пп | Название минерала<br>или окисла          | Крупная часть летучей золы |               |              |                             | Мелкая часть летучей золы |               |              |         | Коэффициент<br>вариации в % |
|---------|------------------------------------------|----------------------------|---------------|--------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|--------------|---------|-----------------------------|
|         |                                          | Количество в %             |               |              | Коэффициент<br>вариации в % | Количество в %            |               |              | среднее |                             |
|         |                                          | мини-<br>мум               | макси-<br>мум | сред-<br>нее |                             | мини-<br>мум              | макси-<br>мум | сред-<br>нее |         |                             |
| №1      | 2                                        | 3                          | 4             | 5            | 6                           | 7                         | 8             | 9            | 10      |                             |
| 1.      | P - C <sub>2</sub> S                     | 5,91                       | 8,88          | 7,55         | 8,1                         | 3,26                      | 9,50          | 5,61         | 29,5    |                             |
| 2.      | CA                                       | 0,88                       | 1,67          | 1,20         | 14,9                        | 0,96                      | 1,71          | 1,28         | 15,5    |                             |
| 3.      | CaO <sub>св</sub>                        | 16,20                      | 25,90         | 21,20        | 9,1                         | 5,4                       | 20,3          | 11,1         | 27,5    |                             |
| 4.      | CaSO <sub>4</sub>                        | 4,50                       | 8,16          | 5,83         | 11,3                        | 11,6                      | 18,8          | 15,2         | 10,7    |                             |
| 5.      | CaCO <sub>3</sub>                        | 2,54                       | 8,86          | 4,45         | 31,2                        | 1,70                      | 8,86          | 4,02         | 45,2    |                             |
| 6.      | SiO <sub>2</sub><br>стекловидной<br>фазы | 7,53                       | 11,18         | 9,47         | 7,7                         | 6,47                      | 9,78          | 8,65         | 8,7     |                             |
| 7.      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 3,05                       | 4,38          | 3,69         | 7,3                         | 1,72                      | 3,12          | 2,44         | 14,0    |                             |
| 8.      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 4,20                       | 6,30          | 5,24         | 7,7                         | 3,38                      | 6,85          | 5,02         | 18,9    |                             |
| 9.      | CaO                                      | 7,42                       | 10,48         | 8,78         | 7,7                         | 4,63                      | 7,35          | 6,23         | 9,9     |                             |
| 10.     | MgO                                      | 2,03                       | 3,16          | 3,67         | 9,8                         | 2,37                      | 3,61          | 2,88         | 12,0    |                             |
| 11.     | Всего стекловидной<br>фазы               | 15,10                      | 33,70         | 29,80        | 5,8                         | 18,8                      | 28,6          | 25,2         | 9,2     |                             |

Продолжение таблицы 2

| I   | 2                                                       | 3     | 4     | 5     | 6    | 7     | 8     | 9     | 10   |
|-----|---------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| 12. | $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ стекловид-<br>ной фазы          | 0,45  | 0,65  | 0,55  | 7,4  | 0,43  | 0,76  | 0,56  | 15,6 |
| 13. | $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$ —                       | 0,68  | 0,87  | 0,78  | 5,4  | 0,55  | 0,81  | 0,67  | 9,7  |
| 14. | $\frac{CaO}{Al_2O_3}$ —                                 | 1,41  | 1,92  | 1,68  | 7,0  | 0,93  | 1,58  | 1,24  | 14,7 |
| 15. | $\frac{CaO}{SiO_2}$ —                                   | 0,78  | 1,08  | 0,93  | 6,7  | 0,63  | 0,85  | 0,72  | 7,5  |
| 16. | Нерастворимый<br>остаток                                | 17,24 | 24,88 | 21,36 | 7,3  | 18,12 | 29,95 | 24,70 | 9,8  |
| 17. | Прочность на сжа-<br>тие раствора в<br>возрасте 28 дней | 81    | 149   | 110   | 15,8 | 100   | 247   | 178   | 20,4 |



Статистические показатели для сланцевых зол

| № пп | Название минерала<br>или окисла | Мелкая фракция летучей золы |          |                          |                | 334 сланцевые золы |         |      |       | Коэффициент вариации в % |
|------|---------------------------------|-----------------------------|----------|--------------------------|----------------|--------------------|---------|------|-------|--------------------------|
|      |                                 | Количество в %              |          | Коэффициент вариации в % | Количество в % |                    | среднее |      |       |                          |
|      |                                 | минимум                     | максимум |                          | минимум        | максимум           |         |      |       |                          |
| I    | 2                               | 3                           | 4        | 5                        | 6              | 7                  | 8       | 9    | 10    |                          |
| 1.   | $\beta - \text{C}_2\text{S}$    | 7,00                        | 10,80    | 8,50                     | 15,2           | 2,46               | 25,03   | 8,15 | 35,9  |                          |
| 2.   | CA                              | 0,82                        | 1,39     | 1,10                     | 16,9           | 0,31               | 2,12    | 1,21 | 23,4  |                          |
| 3.   | $\text{CaO}_{\text{св}}$        | 11,80                       | 15,40    | 13,60                    | 9,2            | 0,5                | 43,0    | 17,6 | 37,5  |                          |
| 4.   | $\text{CaSO}_4$                 | 2,64                        | 7,25     | 5,66                     | 23,7           | 1,32               | 18,8    | 7,35 | 47,0  |                          |
| 5.   | $\text{CaCO}_3$                 | 2,70                        | 4,11     | 3,41                     | 21,6           | 1,62               | 54,93   | 6,48 | 107,0 |                          |
| 6.   | $\text{SiO}_2$                  | 10,14                       | 11,69    | 10,90                    | 4,6            | 2,22               | 13,3    | 9,32 | 15,0  |                          |
| 7.   | $\text{Fe}_2\text{O}_3$         | 2,66                        | 3,18     | 2,96                     | 6,72           | 1,72               | 4,98    | 3,29 | 19,2  |                          |
| 8.   | $\text{Al}_2\text{O}_3$         | 5,74                        | 6,82     | 6,24                     | 4,6            | 0,92               | 6,85    | 4,88 | 23,6  |                          |
| 9.   | CaO                             | 7,52                        | 9,12     | 8,46                     | 5,4            | 4,63               | 15,60   | 8,91 | 20,6  |                          |
| 10.  | MgO                             | 2,50                        | 3,22     | 2,93                     | 9,7            | 1,10               | 5,75    | 2,89 | 21,5  |                          |
| II.  | Всего стекловидной фазы         | 28,34                       | 31,63    | 30,0                     | 3,4            | 15,03              | 40,0    | 29,3 | 11,9  |                          |

Продолжение таблицы 3

| I   | 2                                                                         | 3     | 4     | 5    | 6    | 7    | 8    | 9     | 10   |
|-----|---------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| 12. | $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$<br>стекло-<br>видной<br>фазы | 0,51  | 0,64  | 0,57 | 5,2  | 0,23 | 0,76 | 0,52  | 18,0 |
| 13. | $\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3}$<br>"-  | 0,60  | 0,79  | 0,66 | 5,6  | 0,50 | 4,75 | 0,82  | 30,3 |
| 14  | $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$<br>"-                          | 1,15  | 1,58  | 1,36 | 12,9 | 0,93 | 9,95 | 1,82  | 32,2 |
| 15. | $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$<br>"-                                   | 0,71  | 0,87  | 0,77 | 5,0  | 0,60 | 4,12 | 0,96  | 24,2 |
| 16. | Нерастворимый<br>остаток                                                  | 23,48 | 31,30 | 24,2 | 7,5  | 5,06 | 53,0 | 18,20 | 27,6 |
| 17. | Прочность на сжа-<br>тие раствора в<br>возрасте 28 дней                   | 150   | 200   | 174  | 8,1  | II   | 247  | 102   | 40,2 |



Корреляционные коэффициенты гидравлической активности  
от фазовых показателей золы

| №<br>пп | Наименование<br>фактора                | Топочная<br>зола слое-<br>вого сжига-<br>ния | Топочная<br>зола пы-<br>левидно-<br>го сжи-<br>гания | Крупная<br>часть<br>летучей<br>золы | Мелкая<br>часть<br>летучей<br>золы | Мелкая<br>фракция<br>летучей<br>золы | 334 слан-<br>цевые<br>золы |
|---------|----------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| I       | 2                                      | 3                                            | 4                                                    | 5                                   | 6                                  | 7                                    | 8                          |
| 1       | $\beta - \text{C}_2\text{S}$           | 0,402                                        | 0,313                                                | 0,146                               | 0,268                              | -0,162                               | -0,295                     |
| 2       | Ca                                     | 0,524                                        | 0,310                                                | 0,040                               | 0,310                              | -0,388                               | 0,056                      |
| 3       | $\text{CaCO}_3$                        | -0,099                                       | -0,436                                               | 0,415                               | 0,803                              | 0,327                                | -0,474                     |
| 4       | $\text{CaO}_{\text{св}}$               | -0,091                                       | 0,352                                                | -0,638                              | -0,292                             | -0,670                               | -0,478                     |
| 5       | $\text{CaSO}_4$                        | 0,144                                        | -0,064                                               | 0,072                               | 0,417                              | 0,641                                | 0,565                      |
| 6       | $\text{SiO}_2$<br>стекловидной<br>фазы | -0,386                                       | 0,216                                                | 0,239                               | 0,435                              | -0,240                               | 0,336                      |
| 7       | $\text{Fe}_2\text{O}_3$                | -0,426                                       | 0,385                                                | -0,090                              | -0,077                             | -0,578                               | -0,498                     |
| 8       | $\text{Al}_2\text{O}_3$                | -0,085                                       | 0,248                                                | 0,174                               | 0,305                              | -0,009                               | 0,715                      |
| 9       | CaO                                    | -0,310                                       | 0,146                                                | 0,069                               | -0,266                             | -0,604                               | -0,636                     |
| 10      | MgO                                    | -0,345                                       | -0,264                                               | 0,014                               | 0,047                              | -0,154                               | -0,040                     |

Продолжение таблицы 4

| I  | 2                                                                                              | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| II | Всего стекловидной фазы                                                                        | -0,378 | 0,116  | 0,156  | 0,356  | -0,531 | -0,061 |
| I2 | $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ стекловидной фазы                                            | 0,390  | -0,400 | -0,204 | -0,147 | -0,500 | -0,848 |
| I3 | $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ —                                                 | 0,434  | -0,109 | -0,063 | -0,140 | 0,190  | 0,676  |
| I4 | $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —                                                   | -0,200 | -0,105 | -0,145 | -0,243 | -0,463 | -0,866 |
| I5 | $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ —                       | 0,121  | -0,139 | -0,243 | -0,253 | -0,475 | -0,641 |
| I6 | Нерастворимый остаток                                                                          | 0,441  | -0,405 | 0,331  | 0,024  | 0,065  | 0,802  |
| I7 | Значение корреляционного коэффициента для приведенного количества опытов с 99,0 % вероятностью | 0,418  | 0,420  | 0,302  | 0,420  | 0,470  | 0,178  |



В таблицах I, 2 и 3 приведены статистические показатели (минимальные, максимальные и средние значения и коэффициенты вариации) состава и свойств для использованных 5 групп зол и для всех исследованных 334 зол. В таблице 4 приведены корреляционные коэффициенты между фазовыми показателями и гидравлической активностью для использованных групп и для всех зол. Корреляционная связь считалась имеющей место с 99,0 % вероятностью, если корреляционный коэффициент  $r$  был больше приведенных в таблице значений  $r$  для данного количества опытов с 99,0 % вероятностью.

### Связь между отдельными фазами и гидравлической активностью сланцевых зол

Основные фазы, содержащиеся в сланцевольных вяжущих, разделяются на две группы в зависимости от способности к гидратации и твердению. К первой группе относятся те фазы, которые способны непосредственно реагировать с водой и образовывать камень. К этой группе относятся клинкерные минералы ( $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{CA}$ ), свободная известь и ангидрит. Ко второй группе относятся те фазы, которые способны гидратироваться и образовывать камень только при наличии другой какой-нибудь фазы. К этой группе относятся стекловидная фаза и нерастворимый остаток. Стекловидная фаза гидратируется и твердеет только при наличии возбuditелей — свободной извести и ангидрита. Нерастворимый остаток образует камень лишь в результате взаимодействия с свободной известью.

Гидратация сланцевольных вяжущих, как и других многофазных вяжущих, является сложным комплексом физико-химических процессов. Гидратация отдельных фаз сланцевольных вяжущих происходит в среде других гидратирующихся фаз, что оказывает влияние на протекание гидратации.

#### I. Клинкерные минералы

Содержание клинкерных минералов в использованных золах колеблется в пределах:



$\beta - C_2S$  - 2,5...25,0 %,

СА - 0,3...2,1 %.

$\beta - C_2S$ , содержащийся в портландцементе, отличается относительно медленной гидратацией, но при длительном твердении обеспечивает достижение достаточно высокой прочности. Гидравлическая активность двухкальциевого силиката зависит от строения кристаллов и примесей.

Из данных таблицы 4 видно, что между гидравлической активностью и  $\beta - C_2S$  имеется положительная связь для топочных зол, в случае летучих зол положительная связь проявляется только для мелкой части, в остальных группах летучих зол эта связь отрицательная. Решающее значение в формировании прочности сланцезольного камня летучих сланцевых зол до 28 дневного возраста имеют процессы, связанные с участием в твердении таких фаз, как свободной извести, ангидрита, стекловидной фазы и нерастворимого остатка. Из таблицы 4 видно, что корреляционная связь между  $\beta - C_2S$  и гидравлической активностью отрицательная в тех же группах, в которых существует отрицательная корреляционная связь между свободной известью и гидравлической активностью. В этих группах зависимость гидравлической активности от свободной извести настолько существенна, что, по всей вероятности, заменяет связь между гидравлической активностью и  $\beta - C_2S$ .

В случае топочной золы слоевого сжигания имеется тесная положительная связь между гидравлической активностью и  $\beta - C_2S$ . Условия образования топочной золы слоевого сжигания отличаются от условий образования зол при пылевидном сжигании сланца-кукерсита. При сжигании в слое и при пылевидном сжигании размер частиц сланца соответственно равен  $\leq 25$  мм и  $\leq 0,2$  мм, а продолжительность прокаливания соответственно 30...60 минут и 2...4 секунды. На основании этого и учитывая неравномерное распределение отдельных фаз в неорганической части сланца, прежде всего неравномерное распределение  $CaCO_3$ , топочная зола слоевого сжигания обжигается неравномерно и содержит наряду с достаточно обожженной золой в большем количестве как недожженные, так и пережженные частицы. Недожженные частицы золы содержат много  $CaCO_3$  и



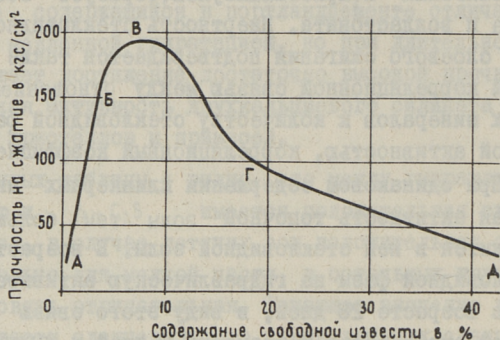
кокса, который особенно снижает водо- и морозостойкость [1]. В местах пережога зола спекается, образуя стекловидная фаза более инертна по сравнению со стекловидной фазой зол пылевидного сжигания и, кристаллизуясь, образует соединения типа анортита и волластонита. Инертность стекловидной фазы топочных зол слоевого сжигания подтверждается также тесной положительной корреляционной связью между отношением суммы клинкерных минералов к количеству стекловидной фазы и гидравлической активностью, корреляционный коэффициент равен +0,722. При одинаковом содержании клинкерных минералов гидравлическая активность топочной золы тем больше, чем меньше содержится в ней стекловидной золы. В возрасте 7 дней влияние стекловидной фазы на гидравлическую активность еще слабее, чем в возрасте 28 дней, в виду этого связь между гидравлической активностью в возрасте 7 дней и приведенным отношением  $[(\beta - C_2S + CA) : \text{количество стекловидной фазы}]$  проявляется еще теснее ( $r = +0,872$ ), чем в возрасте 28 дней. На основании приведенного следует, что основное значение в формировании прочности топочных зол слоевого сжигания до 28-дневного возраста имеют процессы, связанные с участием в твердении  $\beta - C_2S$ , так как влияние других фаз незначительное, и поэтому проявляется связь между гидравлической активностью и  $\beta - C_2S$ . При увеличении продолжительности твердения влияние других фаз увеличивается.

Из данных таблицы 4 видно, что между СА и гидравлической активностью положительная корреляционная связь наблюдается для топочных зол и мелкой части летучей золы, т.е. влияние СА проявляется в тех же группах, в которых проявляется связь между  $\beta - C_2S$  и гидравлической активностью.

## 2. Свободная известь

В сланцезольных вяжущих свободная известь играет двоякую роль. Во-первых, свободная известь активизирует содержащуюся в золе стекловидную фазу, во-вторых, связывается кислой частью стекловидной фазы и нерастворимым остатком. Необходимое для этого количество свободной извести зависит от основности стекловидной фазы и продолжительности твердения.

Оставшаяся свободная известь, исходя из активности сланце-зольного вяжущего, является слабым или даже отрицательным структурным элементом, ввиду возникающего при ее гашении расширения и ослабления структуры камня.



Фиг. 1. Зависимость гидравлической активности золы от содержания свободной извести.

На фиг. 1 кривой АБВГД показана зависимость гидравлической активности зол от содержания в них свободной извести. Свободная известь менялась в пределах от 0,5 до 43 %. При небольшом (до 8 %) содержании свободной извести гидравлическая активность зол пропорциональна ее содержанию (участок кривой АВ). Особенно крутой подъем активности наблюдается при увеличении содержания свободной извести до 4 % (отрезок АБ), где прирост активности составляет  $40 \text{ кгс/см}^2$  на 1 % содержания свободной извести. Увеличение гидравлической активности примерно в 5 раз при увеличении содержания свободной извести на 2,5 % можно объяснить в первую очередь твердением шлакового типа, так как при твердении известково-пуццоланового цемента добавка малых количеств извести не обуславливает такого увеличения прочности. При повышении содержания свободной извести от 4 до 8 % гидравлическая активность на единицу свободной извести, в среднем, возрастает на участке БВ на  $6 \text{ кгс/см}^2$ . После того, как содержание свободной извести превысит 8 %, активность золы начинает падать.



Из приведенного следует, что излишек свободной извести не так опасен для активности, как ее недостаточное содержание.

В начале участка ВГ падение активности относительно медленное, почти равное изменению активности на участке БВ. При изменении количества свободной извести от 10 до 18% понижение активности составляет 8-12 кгс/см<sup>2</sup> на единицу свободной извести. При дальнейшем увеличении содержания свободной извести, скорость падения вяжущей активности еще более уменьшается, составляя сначала, при содержании свободной извести от 18 до 20 %, 4,5 кгс/см<sup>2</sup>, а затем в среднем только 2,7 кгс/см<sup>2</sup> на единицу свободной извести.

Из данных таблиц 1-3 видно, что среднее содержание СаО свободного в группах изменяется от 11,1 до 21,2. Таким образом, использованные группы зол содержат свободной извести в излишке. Это подтверждается также отрицательным корреляционным коэффициентом между свободной известью и гидравлической активностью для летучих сланцевых зол, исключая только топочные золы.

Для топочных зол пылевидного сжигания между свободной известью и гидравлической активностью имеется положительная корреляционная связь ( $r = +0,352$ ). Свободная известь в топочной золе пылевидного сжигания образуется, в основном, при более низких температурах, чем свободная известь летучей золы, ввиду кратковременного пребывания частиц золы в зоне высоких температур. Поэтому эта известь, хотя и эти золы содержат много СаО<sub>св</sub>, гасится быстро и не вызывает опасных разрушительных деформаций, при твердении изделий.

### 3. Ангидрит - СаSO<sub>4</sub>.

-----

Сланцевые золы содержат сравнительно много ангидрита. Содержание ангидрита колеблется в пределах от 2,0 до 18,8 %. В процессе гидратации ангидрит растворяется и образует с гидроалюминатами кальция комплексные соединения - гидросульфоалюминаты кальция. Сначала образуется эттрингит и только после связывания всего гипса начинает кристаллизо-



ваться гидроалюминат кальция и твердые растворы, структура которых обладает более высокой прочностью.

Так как сланцевые золы содержат сравнительно много свободной извести и ангидрита, то для выявления влияния ангидрита в золах использовались вяжущие, изготовленные на базе легкой фракции с удельным весом ниже  $2,4 \text{ г/см}^3$ , содержащей сравнительно мало указанных соединений. Легкая фракция была отделена от крупной части летучей золы Прибалтийской ГРЭС и содержала  $\text{CaSO}_4$  — 2,55 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 14,10 % и  $\text{CaO}_{\text{св}}$  — 2,1 %. Из легкой фракции изготавливались вяжущие с добавкой извести в количестве 10 % и гипса соответственно 0, 1, 3, 5 и 8 % в вяжущем. Данные гидравлической активности пластичных растворов, изготовленных на базе вяжущих из легкой фракции с добавкой извести и гипса, приведены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5

Гидравлическая активность вяжущих, изготовленных из легкой фракции с добавкой извести и гипса

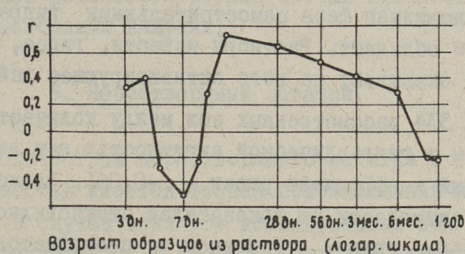
| №<br>пп | Состав вяжущего                                                              | $\text{CaSO}_4$<br>% в вя-<br>жущем | Предел прочности в<br>$\text{кгс/см}^2$  |          |           |
|---------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|----------|-----------|
|         |                                                                              |                                     | Твердение раствора<br>во влажном воздухе |          |           |
|         |                                                                              |                                     | 28<br>дней                               | I<br>год | 2<br>года |
| 1.      | 90 % фр. $<2,4 \text{ г/см}^3$ +<br>+ 10 % $\text{CaO}$                      | 2,30                                | 70                                       | 98       | 108       |
| 2.      | 89 % фр. $<2,4 \text{ г/см}^3$ +<br>+ 10 % $\text{CaO}$ +1 % $\text{CaSO}_4$ | 3,27                                | 71                                       | 112      | 152       |
| 3.      | 87 % фр. $<2,4 \text{ г/см}^3$ +<br>+ 10 % $\text{CaO}$ +3 % $\text{CaSO}_4$ | 5,22                                | 90                                       | 139      | 150       |
| 4.      | 85 % фр. $<2,4 \text{ г/см}^3$ +<br>+10 % $\text{CaO}$ +5 % $\text{CaSO}_4$  | 7,17                                | 77                                       | 157      | 179       |
| 5.      | 82 % фр. $<2,4 \text{ г/см}^3$ +<br>+10 % $\text{CaO}$ +8 % $\text{CaSO}_4$  | 10,9                                | 62                                       | 130      | 170       |

Из приведенных данных таблицы 5 видно, что в возрасте 28 дней наибольшую прочность имеет вяжущее, содержащее 5,22 %  $\text{CaSO}_4$ , а в возрасте I года и двух лет наибольшую



прочность имеет вяжущее, содержащее 7,17 %  $\text{CaSO}_4$ . Оптимальное количество ангидрита в сланцезольных вяжущих зависит от фазового состава золы и продолжительности гидратации.

Отрицательное влияние излишка свободной извести при твердении сланцезольных вяжущих проявляется быстро, при излишке же ангидрита на первых порах твердения может существовать положительная связь между гидравлической активностью и ангидритом. В начальном периоде твердения вяжущее, содержащее ангидрит в излишке, может иметь большую прочность, чем вяжущее, содержащее оптимальное количество гипса; в более поздние же сроки излишек ангидрита вызывает снижение прочности.



Фиг. 2. Изменение корреляционного коэффициента ( $r$ ) между гидравлической активностью и содержанием  $\text{CaSO}_4$  для мелкой фракции летучей золы в зависимости от продолжительности твердения.

На фиг. 2 показана взаимосвязь между гидравлической активностью и ангидритом в зависимости от продолжительности твердения для мелкой фракции летучей золы. Из фиг. 2 видно, что в начальном периоде твердения между гидравлической активностью и ангидритом имеется положительная корреляционная связь, с увеличением продолжительности твердения знак корреляционного коэффициента изменяется трижды. Изменение знака корреляционного коэффициента между гидравлической активностью и ангидритом связано с изменением состава новообразований, содержащих  $\text{CaSO}_4$ .

В исследованных группах между гидравлической активностью и ангидритом имеется положительная корреляционная связь у летучих зол, за исключением крупной части летучей золы.



#### 4. Стекловидная фаза

Содержание стекловидной фазы в отдельных золах колеблется в пределах от 15,0 до 40,0 %. Стекловидная фаза — это часть золы, растворимая в 3 %-ном растворе HCl после предварительной обработки золы 5 %-ным раствором борной кислоты и 2 %-ным раствором соды. Стекловидная фаза состоит из стекла и алюмоферритов кальция. Исследования показали (9), что стекло, полученное при полном плавлении сланцевой золы и отвечающее приблизительно среднему составу стекла в сланцевой золе (модуль основности 0,98 и модуль активности 0,28), при комнатной температуре с водой не реагирует. Следовательно, стекловидная фаза самостоятельными гидравлическими свойствами не обладает. Растворы извести, гипса, поташа и едкого калия оказывают на него активизирующее действие.

Для всех 334 рассмотренных зол между количеством стекловидной фазы и гидравлической активностью нет взаимосвязи, корреляционный коэффициент равен — 0,061. Зависимость гидравлической активности от показателей стекловидной фазы внутри отдельных групп, в основном, не проявляется, а проявляется при рассмотрении всех 334 исследованных зол одновременно. Это объясняется тем, что относительное содержание окислов в стекловидных фазах приведенных групп зол изменяется в узких пределах и ввиду неточностей при их определении в группах не проявляется связь между показателями стекловидной фазы и гидравлической активностью. Относительное содержание же окислов в стекловидных фазах всех приведенных зол изменяется в довольно широких пределах и ввиду этого возможно проявление связи между показателями стекловидной фазы и гидравлической активностью в случае всех 334 исследованных зол, несмотря на то, что эти же взаимосвязи в отдельных группах отсутствуют. Из данных таблицы 4 видно, что, чем больше содержит стекловидная фаза глинозема и чем меньше извести, тем больше гидравлическая активность золы.

Хорошая связь отмечается также между гидравлической активностью и значениями модуля активности  $Al_2O_3/SiO_2$  (A/S) и основности  $\frac{CaO + MgO}{Al_2O_3 + SiO_2}$  стекла и значениями отношений: окисла кальция к глинозему (C/A) и к кремнезему (C/S) для



всех зол. Чем больше модуль активности и чем меньше модуль основности и величина отношений  $C/A$  и  $C/S$ , тем больше гидравлическая активность сланцезольного вяжущего, корреляционные коэффициенты для всех исследованных 334 сланцевых зол соответственно равны  $+0,676$ ,  $-0,641$ ,  $-0,866$  и  $-0,848$ . Это хорошо согласуется с данными, приведенными в статье "О свойствах стекловидной фазы сланцевых зол" настоящего сборника, где показано, что способность стекловидной фазы связывать  $CaO$  и  $SO_3$  зависит от состава стекловидной фазы. Скорость связывания гипса различными золами различна, ввиду разной активности и разного содержания окисла алюминия в их стекловидной фазе. После полного связывания гипса начинается резкий скачок прочности при твердении сланцезольных вяжущих.

## 5. Нерастворимый остаток

Между количеством нерастворимого остатка и гидравлической активностью имеется тесная положительная корреляционная связь. В случае всех 334 исследованных зол корреляционный коэффициент  $r = +0,802$ , а внутри отдельных групп связь проявляется по-разному: в случае топочной золы слоевого сжигания и крупной части летучей золы связь положительная - корреляционный коэффициент соответственно составляет  $+0,441$  и  $+0,331$ , в случае же топочной золы пылевидного сжигания - отрицательная ( $r = -0,405$ ), а в случае мелкой части и мелкой фракции связь отсутствует ( $0,024$  и  $0,065$ ).

Следует отметить, что в данной статье рассматривается линейная связь между гидравлической активностью и фазовыми показателями. Но так как парные линейные корреляционные коэффициенты получены при изменяющихся других показателях, то влияние рассмотренных компонентов не всегда прямо отражается на гидравлической активности. В приведенных отношениях может отражаться также влияние сопутствующих факторов. Также возможно, что фазовые показатели, которые не проявляют парной связи на фоне других изменяющихся факторов, могут проявляться при элиминировании некоторых из них.



## В ы в о д ы

1. Влияние клинкерных минералов на гидравлическую активность может проявляться только в том случае, если влияние двухкальциевого силиката и монокальциевого алюмината превышает влияние других фаз в установлении прочности. Поэтому связь между гидравлической активностью и  $\beta$ - $C_2S$  проявляется у топочных зол, так как  $\beta$ - $C_2S$  является основной фазой, обуславливающей их прочность. Корреляционный коэффициент между гидравлической активностью и  $\beta$ - $C_2S$  для топочных зол слоевого сжигания равен +0,402 для топочных зол пылевидного сжигания +0,313.

2. Летучие сланцевые золы пылевидного сжигания, в основном, содержат свободную известь в излишке, то есть больше 10 %. С увеличением содержания  $CaO_{св}$  в летучих злах прочность образцов в возрасте 28 дней падает, т.е. для указанных зол между  $CaO_{св}$  и гидравлической активностью имеется отрицательная корреляционная связь.

3. Между ангидритом и гидравлической активностью у летучих зол имеется положительная корреляционная связь. Оптимальное количество ангидрита в вяжущих зависит от содержания  $Al_2O_3$  в них и длительности твердения изделий из сланцезольных вяжущих.

4. Гидравлическая активность сланцезольных вяжущих не зависит от количества стекловидной фазы в них, но зависит от состава стекловидной фазы. Чем больше стекловидная фаза содержит глинозема и чем меньше извести, тем больше гидравлическая активность золы.

## Л и т е р а т у р а

1. В.Х. К и к а с. Зола горючего сланца-кукерсита в качестве вяжущего вещества. Диссертация. Таллин, 1955.

2. Э.Ю. П и к с а р в. О минералогическом составе циклонной золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита и ее фракции. Сб. трудов по изучению золы сланца-кукерсита I. Таллин, 1959.



3. Э.Ю. П и к с а р в. О составе, процессе твердения и вяжущих свойствах мелких фракций летучей золы пылевидного сжигания сланца-кукерсита. Диссертация. Таллин, 1965.

4. Х.Я. М я н д м е т с. Основные факторы, определяющие вяжущие свойства золы горючего сланца-кукерсита. В сб. Исследования по строительству. Ин-т строительства и строит. материалов АН ЭССР, Таллин, 1961.

5. В.Х. К и к а с, А.А. Х а й н, Х.Я. Р е й с п е р е. Физико-химические показатели и вяжущие свойства фракций летучей золы сланца-кукерсита. Сб. трудов по изучению сланца-кукерсита IV. Таллин, 1968.

6. С.М. Р о я к, Э.И. Н а г е р о в а. Труды НИИЦемент, Промстройиздат, 5, 221-234, 1952.

7. С.М. Р о я к, Э.И. Н а г е р о в а, Г.Г. К о р н и - е н к о. Труды совещания по химии цемента. Москва, 42-62, 1956.

7. Е.А. Г а л и б и н а. Процессы минералобразования, происходящие при нагревании неорганической части кукерсита, и твердение сланцевых зол. Автореферат диссертации, Л., 1956.

8. Н.Л. Д и л а к т о р с к и й, Е.А. Г а л и б и н а, М.А. К и й л е р. О фазовом составе зол, получаемых при сжигании кукерсита в пылевидном состоянии, и о вяжущих свойствах сланцевозольных стекол. В сб. Исследования по строительству I. Ин-т строительства и строит. материалов АН ЭССР Таллин, 1961.

About the Nature of the Activity of Oil

Shale Ash

S u m m a r y

The article discusses the activities of different kinds of shale ash in connection with their composition by using the correlation analysis. The results of the correlation analysis show that between the activity and the content of free lime in fly ash there is a negative correlation, but between the activity and the content of  $\text{SO}_3$  there is a positive correlation. The activity of shale ash does not depend upon the quantity of glassy phase in ash, it is dependent on its composition. The activity and the minerals of clinker are in their mutual connection. In that case the influence of  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  is greater than the influence of other phases for the formation of strength.

The optimum quantity of free lime in shale ash binder is stated.



УДК 691.32 + 666.944.21

В.Х. Кикас, Г.Ю. Кийвет, А.А.Хайн

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЗОЛЫ В ЦЕМЕНТЕ НА СВОЙСТВА  
ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА НА СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ

Гидравлическая активность сланцезольного портландцемента определяется по ГОСТ 310-60, где используются определенный состав раствора 1:3, водоцементное отношение 0,40 и не учитываются различия в подвижности смеси и возможные существенные различия в структуре раствора. Поэтому стандартная методика оказывается односторонней, особенно при испытании пластифицированными свойствами цемента и недостаточно характеризует свойства цемента в бетоне. Прочность бетона, кроме других факторов, во многом зависит от взаимного сцепления цементного камня и заполнителей. Прочностные показатели сланцезольного портландцемента зависят также от состава, свойств летучей золы и количества золы в цементе.

С учетом вышеизложенного, исследовано влияние добавки золы в цементе на свойства бетонной смеси и на свойства бетона.

1. Используемые материалы и методика  
исследования

Влияние добавки золы в цементе на свойства бетонов исследовано на базе 36 цементов, из которых изготавливались бетоны 118 составов. При изготовлении цементов использовались 18 различных зол Прибалтийской ГРЭС. Сланцезольные портландцементы были изготовлены с добавкой золы 15, 20, 25 и 30 %. Содержания свободной извести золы были в пре-



делах 7,9...14 %, удельные поверхности - в пределах 2500...4125 см<sup>2</sup>/г. Клинкер, используемый в цементах - это текущая продукция цементного завода "Пунане Кунда". Для сравнения изготовлялся из того же клинкера обычный бездобавочный портландцемент с общим содержанием SO<sub>3</sub> 3,0 %. Мелкий заполнитель в бетонах - кварцевый песок из карьера Мяннику. Крупным заполнителем служил гранитный щебень размером 5...15 мм. Бетоны изготовлялись с расходом цемента 250, 400 и 550 кг на 1 м<sup>3</sup>, с подвижностью 5...6 см, жесткостью 15...25 сек и 40...50 сек. Бетонные смеси изготовлялись в вертикальной принудительной лабораторной бетономешалке объемом в 30 литров.

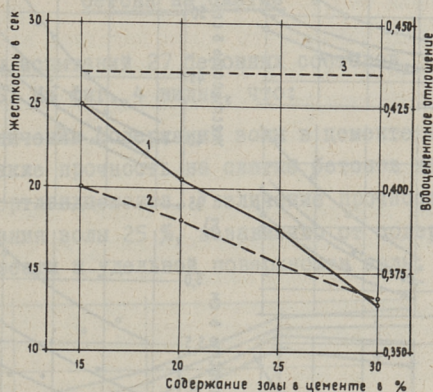
Размеры образцов бетона 10x10x10 см и 7,07x7,07x28 см. Образцы твердели в нормальных условиях при 20 °C и пропаривались при температуре 80 °C по режиму 3+6+2 ч в лабораторной пропарочной камере, а испытывались в возрасте 1 и 28 дней. При испытании определялись прочность на сжатие и изгиб и динамический модуль упругости с помощью установки собственной частоты колебаний ИЧМК резонансным методом. По данным прочности на изгиб и динамическому модулю упругости получили те же закономерности, что и по прочности на сжатие.

## 2. Влияние величины добавки золы в цементах на свойства бетонной смеси

Зависимость между средней жесткостью и В/Ц по 12 составам бетонных смесей представлена на фиг. 1. Из фигуры видно, что потребное В/Ц уменьшается с увеличением добавки золы, или при том же В/Ц уменьшается жесткость. При увеличении добавки золы с 15 до 30 % улучшается удобоукладываемость в пределах данной жесткости на 12 секунд, что происходит сравнительно равномерно. Так как подвижность при одинаковом расходе цемента зависит от В/Ц, то при использовании сланцезольного портландцемента с 15%-ной добавкой золы нужно увеличить В/Ц на 0,03, чтобы получить ту же подвижность, что и при 30%-ной добавке золы. Это дает в данном случае 12 литров воды на один м<sup>3</sup> бетона. При использовании портландцемента было бы В/Ц в 1,18 раза больше, чем при ис-



пользовании сланцезольного портландцемента с 30 %-ной добавкой золы, а это дает 26 литров на  $1 \text{ м}^3$  бетонной смеси.



Фиг. 1. Зависимость средней жесткости и В/Ц бетонных смесей от количества золы в цементе при расходе цемента  $400 \text{ кг/м}^3$ .  
 1 — изменение жесткости при В/Ц=0,40,  
 2 — изменение В/Ц при равной жесткости,  
 3 — В/Ц для портландцемента (линия уровня).

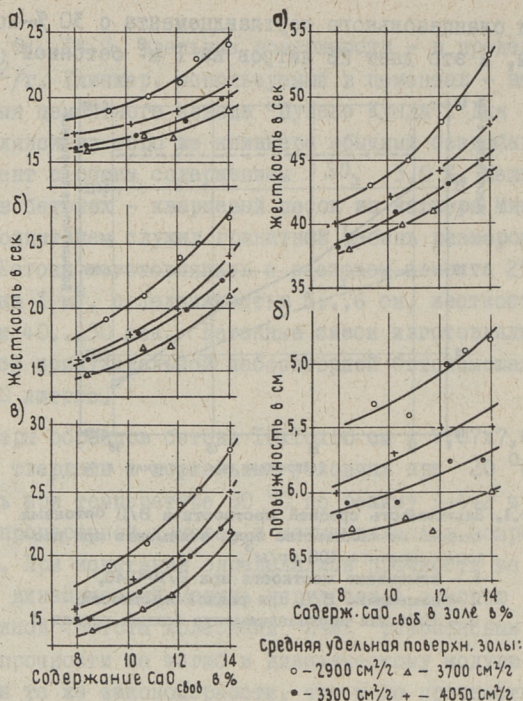
### 3. Влияние содержания свободной извести и удельной поверхности добавки золы в цементе на свойства бетонной смеси

Средние результаты для 95 составов бетонных смесей представлены на фиг. 2 и 3. Из них видно, что:

— при всех составах бетонных смесей жесткость растет с увеличением содержания свободной извести в добавке золы,

— при равном расходе цемента ( $400 \text{ кг/м}^3$ ) и различных подвижностях бетона влияние свободной извести тем больше, чем жестче смесь (см. фиг. 3 б, 2 б, 3 а),

— при равной подвижности (15...25 сек) и разных расходах цемента рост жесткости при изменении содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  тем больше, чем больше цемента в бетонной смеси (см. фиг. 2). Для получения равной подвижности при том же расходе цемента нужно изменить добавку воды в среднем на 3 %,



Фиг. 2а,б,в. Жесткость бетонной смеси в зависимости от содержания  $\text{СаО}_{\text{св}}$  и удельной поверхности золы. Содержание золы в цементе 25%.

Расход цемента соответственно 250, 400, 550  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Фиг. 3а,б. Жесткость бетонной смеси в зависимости от содержания  $\text{СаО}_{\text{св}}$  и удельной поверхности золы. Содержание золы в цементе 25%.

Расход цемента 400  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

— при равном расходе цемента жесткость уменьшается с увеличением удельной поверхности до 3500...3800  $\text{см}^2/\text{г}$ , в дальнейшем же жесткость начинает расти.

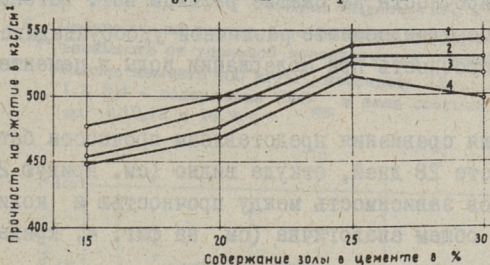
На основе приведенного можно сказать, что содержание  $\text{СаО}_{\text{св}}$  и удельная поверхность в данных пределах оказывает влияние на подвижность бетонной смеси, что надо учитывать при определении количества воды в бетонной смеси.



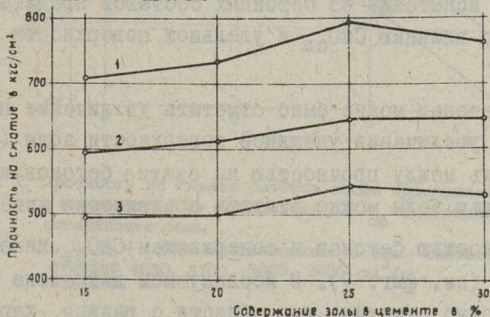
#### 4. Влияние количества золы в цементе на прочность бетона на сжатие

Результаты испытаний 27 бетонных составов представлены на фиг. 4 и 5. Из фиг. 4 видно, что:

- при увеличении содержания золы в цементе в общем увеличивается также прочность на сжатие бетонов на базе сланцевого портландцемента. Увеличение прочности наблюдается до содержания золы 25 %, независимо от содержания в золе свободной извести и удельной поверхности золы.



Фиг. 4. Прочность на сжатие бетонов после пропаривания в зависимости от добавки золы и содержания в ней  $\text{CaO}$ . Расход цемента  $400 \text{ кг/м}^3$ , жесткость  $15...25 \text{ сек}$ .  
1, 2, 3, 4 - содержание  $\text{CaO}$  в золе соответственно 8, 10, 12 и 14 %. Прочность бетона на портландцементе  $410 \text{ кгс/см}^2$ .



Фиг. 5. Прочность на сжатие бетонов в возрасте 27 суток после пропаривания в зависимости от добавки золы и подвижности бетонной смеси. Расход цемента  $400 \text{ кг/м}^3$ , содержание  $\text{CaO}$  в золе 10,4%. Жесткость (подвижность): 1 - 40...50 сек, 2 - 15...25 сек, 3 - 5...6 см.  
Прочность бетонов на портландцементе: 1 - 580, 2 - 515, 3 - 480  $\text{кгс/см}^2$ .



"Критический" предел количества золы от 25 до 30%. Здесь падение прочности является при большем (более 10 %) содержании  $\text{CaO}_{\text{св}}$ . С точки зрения прочности на сжатие можно было бы считать более выгодной величину добавки золы от 24 % до 30 % в зависимости от содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$ . В этом пределе бетоны на сланцезольном портландцементе обладают прочностью на сжатие в 1,2...1,3 раза больше по сравнению с обыкновенным портландцементом.

Рассматривая влияние количества золы в цементе на прочность при различных подвижностях видно (см. фиг. 5), что в общей картине прочности на сжатие разницы нет. Бетоны на сланцезольном портландцементе различной удобоукладываемости имеют большую прочность при содержании золы в цементе 25...30 %.

На фиг. 5 для сравнения представлены прочности бетонов на сжатие в возрасте 28 дней, откуда видно (см. кривую 2), что у тех же бетонов зависимость между прочностью и количеством добавки золы в общем аналогична (см. на фиг. 4, кривая 2).

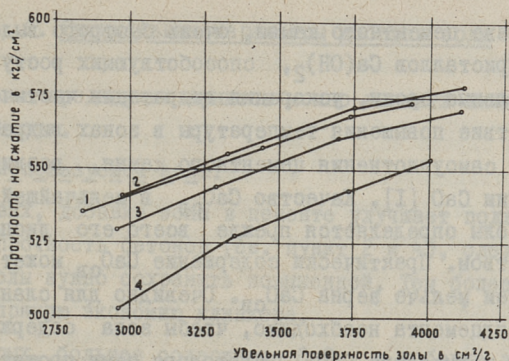
#### 5. Влияние $\text{CaO}_{\text{св}}$ и удельной поверхности добавки золы в цементе на прочность при сжатии бетона

Результаты испытаний 85 бетонных составов представлены на фиг. 6 и 7. По влиянию  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и удельной поверхности можно установить:

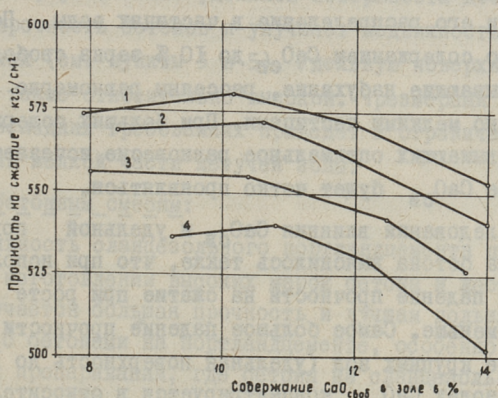
- у всех бетонов можно было отметить увеличение прочности на сжатие при увеличении удельной поверхности золы (см. фиг. 6). Зависимость между прочностью на сжатие бетонов и удельной поверхностью золы можно считать практически линейной.

Между прочностью бетонов и содержанием  $\text{CaO}_{\text{св}}$  линейной зависимости нет (см. фиг. 7). В исследуемом диапазоне ( $\text{CaO}_{\text{св}} = 8...14\%$ ) можно отметить две области с разным характером. При содержании  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в золе до 10...11 % видно, что количество содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в золе мало влияет на прочность бетонов. Другая область начинается от 10...11 %, где явно можно заметить падение прочности при сжатии, которое становится более интенсивным при увеличении содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в золе.





Фиг. 6. Прочность на сжатие бетонов после пропаривания в зависимости от удельной поверхности и содержания золы. Расход цемента 400 кг/м³, жесткость 15...25 сек, 1, 2, 3, 4 - содержание СаО в золе соответственно 8, 10, 12 и 14 %.



Фиг. 7. Прочность на сжатие бетонов после пропаривания в зависимости от содержания СаО и удельной поверхности золы. 1, 2, 3, 4 - удельная поверхность золы соответственно 4050, 3700, 3300, 2900 см²/г.

Такой характер первой области указанной зависимости нельзя считать полностью отрицательным фактором для прочности бетона.

Окись кальция делает процесс твердения более интенсивным из-за следующих процессов: химического связывания части во-



ды в составе цементного камня, очень быстрого выделения в системе кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , способствующих росту прочности в начальные сроки, ускорения гидратации частичек цемента вследствие повышения температуры в зонах гидратации зерен  $\text{CaO}$  и самоуплотнения цементного камня, развивающегося при гашении  $\text{CaO}$  [1]. Качество  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в мельчайшей фракции летучей золы определяется прежде всего его дисперсностью и количеством. Практически содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  может быть тем больше, чем мельче зерна  $\text{CaO}_{\text{св}}$ . Очевидно для сланцезольного портландцемента необходимо, чтобы зола содержала в достаточном количестве  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , благодаря чему протекает твердение благополучно и в цементном камне происходит самоуплотнение, прежде всего за счет образования гидросиликатов из мельчайшей  $\text{SiO}_2$  и свободной извести мельчайшей фракции летучей золы. Очевидно важно не только содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , но и его распределение в частицах золы. По-видимому, у зол с содержанием  $\text{CaO}_{\text{св}}$  до 10 % зерна свободной извести, вызывающие набухание, рассеяны равномерно между сравнительно мелкими частицами. При больших содержаниях  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , превышающих оптимальное равновесие, исчезает и вредное влияние  $\text{CaO}_{\text{св}}$  будет четко проявляться.

При исследовании влияния  $\text{CaO}_{\text{св}}$  и удельной поверхности на свойства бетона выяснилось также, что при использовании мелких зол падение прочности на сжатие при росте содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  меньше. Самое большое падение прочности дает использование крупных зол (удельная поверхность до  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ ). В крупных золах  $\text{CaO}_{\text{св}}$  концентрируется в относительно крупных частицах [2], вызывая опасные очаги набухания при образовании цементного камня.

Чем жестче бетонная смесь, тем больше влияние  $\text{CaO}_{\text{св}}$  на уменьшение прочности. То же самое можно сказать при больших расходах цемента, если подвижность поддерживается постоянной. При малых расходах цемента положительное влияние удельной поверхности на прочность проявляется меньше.



## 6. Оптимальные параметры добавки золы

На основе предыдущих пунктов можно выявить нижеследующие закономерности.

### а. По используемой золе:

Во-первых, добавка золы в цементе улучшает подвижность и повышает прочность бетонов (см. пункт 2 и 4), следовательно добавку золы нужно сохранить повышенной. Тем более, что это означает прямую экономию клинкера.

Во-вторых, большее содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в добавке золы ухудшает подвижность бетонных смесей и уменьшает прочность (см. пункты 3 и 5). Таким образом содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в золе, используемой в цементах, должно быть низким.

В-третьих, увеличение удельной поверхности добавки золы повышает прочность бетонов и улучшает подвижность в известных пределах (см. пункты 3 и 5). Удельную поверхность нужно сохранять также относительно высокой. Чрезмерный же акцент на двух последних требованиях приведет к ограничению использования мелкой части летучей золы.

### б. По бетонным смесям:

Эффективность сланцезольного портландцемента проявляется лучше при изготовлении высоких марок бетона и жестких смесей — получается большая прочность и лучшая подвижность по сравнению с бетонами на портландцементе, особенно при твердении при пропаривании, где бетоны на сланцезольном портландцементе на 100...140  $\text{кгс/см}^2$  прочнее.

Учитывая вышесказанное, надо, с одной стороны, сохранять свойства сланцезольного портландцемента на нужном высоком уровне как по уровню показателей, так и по степени их колебаний, чтобы обеспечить народное хозяйство высококачественным цементом. С другой стороны, надо было бы использовать как можно шире мелкую часть летучей золы. Положение решается, если классифицировать сланцезольный портландцемент в подгруппы по качеству. Ими могут быть: I) сланцезольный портландцемент (т.н. СП), где используемая в качестве добавки зола должна удовлетворять требованиям к высококачествен-

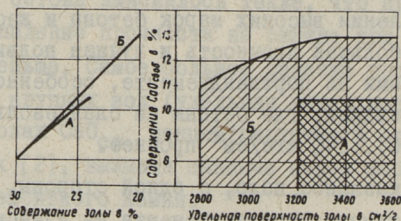


ным цементам, 2) сланцезольный портландцемент пониженного качества (т.н. СПп).

В первом случае надо держать, как отмечено выше, сланцезольный портландцемент на максимальном уровне, т.е. сохранить разницу на  $100 \text{ кгс/см}^2$  в прочности бетонов на сланцезольном и обыкновенном портландцементе. Во втором же случае критерием служил бы обыкновенный портландцемент. При этом бетон на сланцезольном портландцементе был бы равноценен или превосходил бы бетон на обыкновенном портландцементе при твердении в нормальных условиях, а при пропаривании сохранил бы большую эффективность по сравнению с бетоном на сланцезольном портландцементе (СПп).

Результаты испытаний показали также, что при больших добавках золы и содержаниях  $\text{CaO}_{\text{св}}$  прочность меньше — надо установить зависимость между добавкой золы и содержанием в ней  $\text{CaO}_{\text{св}}$ . Это значит: чем меньше содержание  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , тем больше можно добавить золы при изготовлении цемента. При этом содержание свободной извести в цементе не увеличивалось чрезмерно высоко.

Данные по двум различным сланцезольным портландцементом можно найти на фиг. 8.



Фиг. 8. Зависимость между количеством золы в цементе и содержанием в ней  $\text{CaO}_{\text{св}}$  с учетом подгруппы цемента.

Отметкой "А" отмечены параметры золы для сланцезольного портландцемента СП и отметкой "Б" — параметры золы для сланцезольного портландцемента СПп. По правой части рисунка при-



нимают на цементном заводе (т.е. отправляют на завод с Прибалтийской ГРЭС) часть летучей золы и распределяют на цементные подгруппы.

Величины добавки золы определяют по конкретному содержанию  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в золе по левой части фигуры.

Итак, остается еще уточнить требования к добавке золы — т.е. ее оптимальные параметры. О них говорится в выводах.

## В ы в о д ы

1. На базе мелкой части летучей золы сланца-кукерсита целесообразно производить сланцезолные портландцементы по двум подгруппам.

Параметры подгруппы сланцезолных портландцементов такие:

а. Сланцезолный портландцемент или т.н. СП:

1) добавка золы от 24 до 30 %,

2) содержание свободной извести в золе  $\leq 10,5 \%$ ,

3) удельная поверхность золы  $\geq 3200 \text{ см}^2/\text{г}$ ,

4) тонкость помола цемента — до удельной поверхности  $\geq 3500 \text{ см}^2/\text{г}$ .

б. Сланцезолный портландцемент пониженного качества или т.н. СПп:

1) добавка золы от 20 до 30 %,

2) содержание свободной извести золы  $\leq 13 \%$ ,

3) удельная поверхность золы  $\geq 2800 \text{ см}^2/\text{г}$ , причем модуль качества<sup>1)</sup> должен быть  $> 255$ ,

4) тонкость помола цемента — до удельной поверхности  $> 3200 \text{ см}^2/\text{г}$ .

<sup>1)</sup> Модуль качества золыной добавки представляет по РТУ 1348-66 (изм. № 1, от 24 апр. 1968) собою величину удельной поверхности (в  $\text{см}^2/\text{г}$ ), приходящуюся на долю содержащейся в золе свободной извести (в %). Размерность модуля  $[\text{см}^2/\text{г} : 100\text{г}/\text{г} = \text{см}^2/100 \text{ г}]$ .



2. Сланцезольный портландцемент СП целесообразно использовать для изготовления средне- и высокомарочных бетонов (марки >"400"), в которых расход цемента превышает  $400 \text{ кг/м}^3$ , а жесткость больше 15 сек. В этом случае бетоны на сланцезольном портландцементе (СП) превосходят бетоны на обыкновенном портландцементе по прочности при сжатии в 1,2 ... 1,35 раза. Или для получения равной марки бетона можно при использовании сланцезольного портландцемента СП сэкономить до 110 кг цемента на  $1 \text{ м}^3$  бетона.

3. Сланцезольный портландцемент пониженного качества СПп целесообразно использовать для изготовления низко- и среднемарочных бетонов (марки <"400"), в которых расход цемента меньше  $400 \text{ кг/м}^3$ . В этом случае бетоны на сланцезольном портландцементе (СПп) превосходят бетоны на обыкновенном портландцементе при твердении в нормальных условиях минимум на 5 %, а при пропаривании – до 1,2 раза. Или же для получения равной марки бетона можно при использовании сланцезольного портландцемента СПп сэкономить до 50 кг цемента на  $1 \text{ м}^3$  бетона.

4. При использовании гидротермальной обработки СП и СПп можно применять более высокую температуру пропаривания и сократить продолжительность пропаривания (точнее изотермический период) по сравнению с обыкновенным портландцементом.

## Л и т е р а т у р а

1. Ю.М. Б у т т, В.В. Т и м а ш е в. Физико-химические основы и особенности технологии высокопрочных цемента. Состояние по проблемам производства и применения в строительстве высокомарочных и быстротвердеющих цемента. Стройиздат, М. 1968.

2. В.Х. К и к а с, А.А. Х а й н, Х.Я. Р е й с п е р е. Физико-химические показатели и вяжущие свойства фракций летучей золы сланца-кукерсита. Сб. трудов по изучению золы сланца-кукерсита IV. Таллин, 1968.



V.Kikas, G.Kiivet, A.Hain

The Influence of Additional Fly Ash on the  
Properties of Oil Shale Ash Portland Cement  
Heavy Concrete

S u m m a r y

The article deals with the influence of the additional quantity, the free lime content and the specific surface of fly ash of shale ash portland cement on the properties of the concrete mix and the concrete in case of several quantities of cements and mobilities. The results of experiments show that by increasing the quantity of fly ash in cement and decreasing the free lime content, the mobility of concrete can be improved. The positive influence on the strength of concrete depends on the additional quantity and the specific surface of fly ash in cement. The influence of the free lime content brought in cement with fly ash rises to the fore specially in case the free lime content being over 14%. The influence of free lime can be reduced by limiting the additional fly ash quantity. On the basis of the fine part of shale fly ash it is possible to produce a high-grade shale ash portland cement as well as a cement with lower requirements (with a higher free lime content - up to 13%).





УДК 691.32:666.944.21

Г.Ю. Кийвет, В.Х. Кикас

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА  
НА СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ

Сланцезольный портландцемент отличается от ранее известных портландцементов тем, что содержит 20...30 % мельчайшей фракции летучей золы. Эта добавка обуславливает своеобразие процессов твердения сланцезольного портландцемента, которое для гидротермально обработанных бетонов до сих пор не изучено. Изучение же своеобразия твердения необходимо для того, чтобы выявить подходящие режимы и температуры пропаривания. Прежнее практическое применение сланцезольного портландцемента базируется на аналогии с обыкновенным портландцементом.

1. Исходные материалы и методика исследования

Режимы гидротермальной обработки были изучены с помощью растворов, которые можно рассматривать как мелкозернистые бетоны, и бетонов. При помощи последних были проверены и уточнены результаты, полученные на основе растворов.

В качестве цемента были использованы сланцезольные портландцементы с 20 и 30 %-ной добавкой золы и обыкновенный бездобавочный портландцемент. Цементы были изготовлены в лаборатории на базе клинкера цементного завода "Пунане Кунда". Минералогический состав клинкера следующий:  $C_3S$  - 58 %,  $C_2S$  - 16 %,  $C_3A$  - 8,5 %,  $C_4AF$  - 11,0 %,  $CaO_{св}$  - 0,9 % и  $SO_3$  - 1,35 % [1]. В качестве добавки использовалась летучая зола Прибалтийской ГРЭС с удельной поверхностью 3470  $см^2/г$  и содержанием  $CaO_{св}$  9,2 %.



Зависимость между предварительной выдержкой при гидротермальном твердении и водоцементным отношением и жесткостью смеси была изучена на растворах состава цемент:песок 1:0,7; 1:1; 1:2; 1:3 и с водоцементными отношениями 0,30; 0,40; 0,50; 0,60. Растворы пропаривались при 80°C в режиме 3+6+2 часа. На следующем этапе были изучены оптимальные режимы гидротермальной обработки — изотермическая температура и выдержка, причем исходили также из разных составов (1:1; 1:2; 1:3) и равной подвижности смеси. Для растворов были выбраны пределы подвижности: 125...135 мм расплыва конуса после встряхивания на столике 30 раз.

Размеры растворных образцов 4x4x16 см и бетонных образцов 10x10x10 см.

## 2. Предварительная выдержка

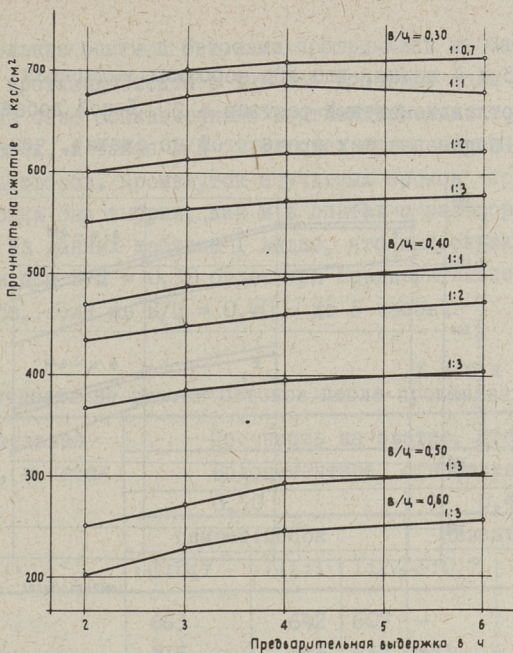
Различные авторы рекомендуют время предварительной выдержки 2...10 часов в зависимости от качества цемента, состава смеси и температуры среды [2,3,4,5,6]. Например, время предварительной выдержки может быть тем короче, чем меньше водоцементное отношение и подвижность смеси, выше температура среды при выдержке, медленнее подъем температуры и ниже температура пропаривания.

При сланцезольных портландцементях требуется уточнение длительности предварительной выдержки прежде всего потому, что в этот цемент с добавкой золы свободной извести попадает около 2 %.

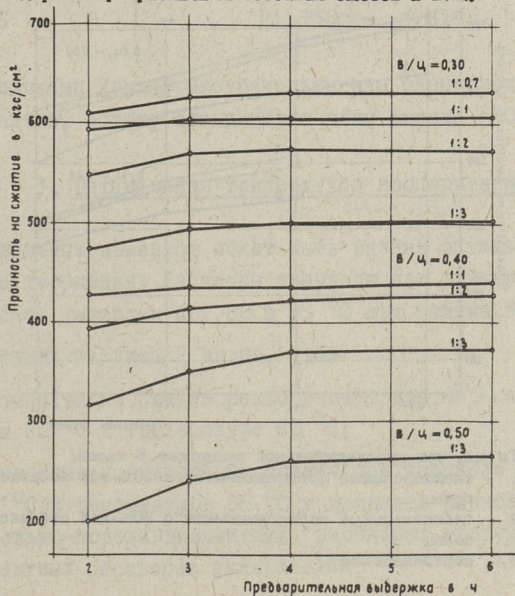
Результаты эксперимента с растворами приведены на фиг. 1 и 2. Существенно влияющими на позднюю прочность можно считать первые четыре часа выдержки. С 4 до 6 часов увеличивается прочность относительно меньше. С 2 до 3 часов предварительной выдержки начинается стабилизация прочности на сжатие портландцементных растворов. Зато сланцезольно-портландцементные растворы требуют выдержки до 4 часов.

Увеличение добавки золы в цементе вызывает необходимость продлить время предварительной выдержки. При сравне-



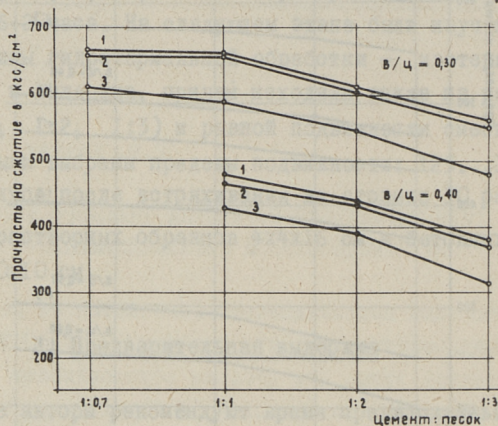


Фиг. 1. Зависимость прочности на сжатие растворов на сланцезольном портландцементе с 30%-ной добавкой золы от предварительной выдержки при различных составах смесей и  $B/C$ .

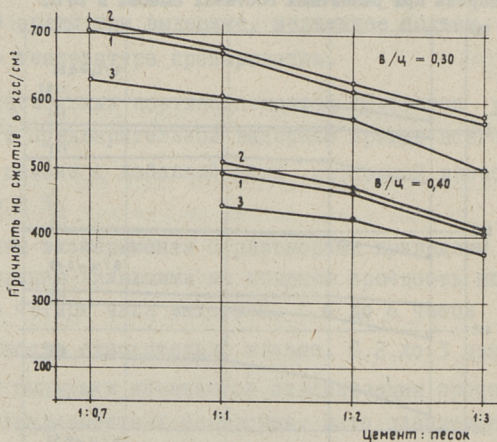


Фиг. 2. То же, при использовании портландцемента.

нии фиг. 3 и 4 видно, что при коротких выдержках сланце-зольно-портландцементный раствор с 20 %-ной добавкой золы достигает более высоких прочностей на сжатие, чем с 30%-ной добавкой.



Фиг. 3. Зависимость прочности на сжатие растворов на различных цементах от составов смесей при предварительной выдержке 2 часа.



Фиг. 4. То же, при предварительной выдержке 8 часов:  
 1 - сланцезольный портландцемент с 20%-ной добавкой золы,  
 2 - сланцезольный портландцемент с 30%-ной добавкой золы,  
 3 - портландцемент.



Контрольные опыты с бетонами проводились на базе сланцезольного протландцемента с 30%-ной добавкой золы и для сравнения — на базе обыкновенного портландцемента. Соотношение цемент:песок, а также В/Ц в бетонах были выбраны те же, что и для растворов. Промежуток изучаемых сроков предварительной выдержки был выбран, как и в опытах с растворами, с 2 до 6 часов. Из данных таблицы I видно, что наибольший прирост прочности при В/Ц = 0,30 будет при предварительной выдержке до 4 часов, если же В/Ц = 0,40 — до 5 часов.

Т а б л и ц а I  
Прочность на сжатие бетонов после пропаривания

| Предварительная выдержка, в часах | Прочность на сжатие, кгс/см <sup>2</sup> |     |     |              |     |     |
|-----------------------------------|------------------------------------------|-----|-----|--------------|-----|-----|
|                                   | Водоцементное отношение                  |     |     |              |     |     |
|                                   | 0,30                                     |     |     | 0,40         |     |     |
|                                   | цемент:песок                             |     |     | цемент:песок |     |     |
|                                   | I:0,7                                    | I:I | I:2 | I:0,7        | I:I | I:2 |
| 2                                 | 663                                      | 642 | 607 | —            | 465 | —   |
| 3                                 | 715                                      | 681 | 637 | 533          | 520 | 510 |
| 4                                 | 752                                      | 713 | 665 | 573          | 552 | 537 |
| 5                                 | 766                                      | 723 | —   | 599          | 575 | 557 |
| 6                                 | —                                        | 730 | —   | 616          | 580 | —   |

Приведенные данные экстремальны для сланцезольных портландцементов, потому что добавка золы высока (30 %).

### 3. Оптимальная температура пропаривания

У различных цементах может быть разная оптимальная температура твердения. Растворы твердели при температурах изотермической выдержки 60, 80 и 95 °С при режиме 3+6+2 часа.

Из данных таблицы 2 видно, что:

— прочности на сжатие резко растут при переходе от температуры 60 °С к температуре 80 °С;

— изменение прочности на сжатие при переходе от температуры 80 °С к температуре 95 °С у цементов разное: прочность сланцезольно-портландцементных растворов растет, а портландцементных растворов уменьшается;



- при увеличении добавки золы целесообразно использовать более высокую температуру твердения.

Т а б л и ц а 2

Прочность на сжатие растворов различных составов  
в зависимости от температуры пропаривания

| Вид<br>цемента                                                       | Прочность на сжатие, кгс/см <sup>2</sup> |     |     |              |     |     |              |     |     |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----|-----|--------------|-----|-----|--------------|-----|-----|
|                                                                      | Температура пропаривания                 |     |     |              |     |     |              |     |     |
|                                                                      | 60 °С                                    |     |     | 80 °С        |     |     | 95 °С        |     |     |
|                                                                      | цемент-песок                             |     |     | цемент-песок |     |     | цемент-песок |     |     |
|                                                                      | I:I                                      | I:2 | I:3 | I:I          | I:2 | I:3 | I:I          | I:2 | I:3 |
| Сланцево-зо-<br>льный порт-<br>ландцемент,<br>добавка зо-<br>лы 30 % | 686                                      | 538 | 376 | 820          | 672 | 408 | 887          | 748 | 443 |
| То же, до-<br>бавка золы<br>20 %                                     | 650                                      | 504 | 382 | 752          | 603 | 408 | 815          | 646 | 430 |
| Портланд-<br>цемент                                                  | 594                                      | 436 | 285 | 732          | 545 | 347 | 709          | 533 | 328 |

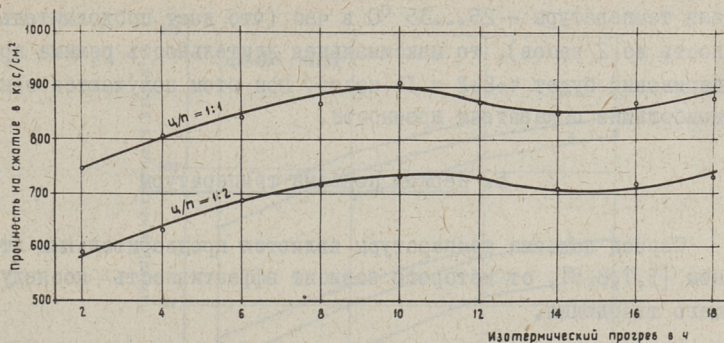
#### 4. Продолжительность пропаривания

При продолжительном пропаривании бетонов наблюдается, что период роста прочности сменяется периодом падения прочности, т.е. рост прочности зависит от условий твердения и неравномерен. Это можно объяснить процессами перекристаллизации в цементном камне [3]. Поэтому следует найти продолжительность первого периода нарастания прочности, пока еще не начались деструктивные процессы.

На фиг. 5 представлена зависимость между прочностью на сжатие и продолжительностью изотермической выдержки при 80°С. Здесь видно, что:

- рост прочности достаточно интенсивен с 2 до 8 часов изотермического периода, затем рост прочности несколько замедляется;





Фиг. 15. Зависимость прочности на сжатие растворов на сланцезольном портландцементе от продолжительности изотермического периода.

- первый максимум прочности достигается за первые 10 — 11 часов, затем следует падение прочности;
- минимальная прочность при первом падении прочности отмечается после 14–15 часов изотермической выдержки, затем следует новый рост прочности;
- у тощих смесей падение прочности начинается позже. При составе раствора 1:1 и 1:2 разница 1...2 часа;
- так как оптимальная температура изотермической выдержки при использовании сланцезольных портландцементов 90 — 95 °С, а в данном опыте она равнялась 80 °С, то можно предположить, что первый максимум прочности у них наступает раньше — приблизительно через 8–9 часов.

Итак, максимальной продолжительностью изотермической выдержки следует считать 8 часов, хотя прочность при более продолжительном пропаривании (18 часов и больше) еще растет.

Из этого следует, что продолжительность изотермической выдержки в режимах пропаривания в зависимости от требуемой отпускной прочности бетона может составлять до 8 часов. После восьми часов постоянного роста прочности может последовать падение прочности.

Если назначить скорость подъема температуры 15...20°С в час (что дает продолжительность до 4 часов) и скорость сниже-



ния температуры - 25...35 °C в час (что дает продолжительность до 2 часов), то максимальная длительность режима пропаривания будет 4+8+2 = 14 часов; при этом получаются также наибольшие показатели прочности.

### 5. Период подъема температуры

Период подъема температуры является предварительным этапом [5,7,8,9], от которого зависит эффективность последующего твердения.

Скорость подъема температуры зависит также от того, производится ли пропаривание изделия в формах или без форм. В последнем случае следует поднимать температуру медленнее [5].

И-206-55 [10] рекомендует скорость подъема температуры 20...25 °C в час, а при жестких бетонах и малых В/Ц скорость может подняться до 35...40 °C в час. Замедленный подъем температуры частично компенсирует сокращенную предварительную выдержку.

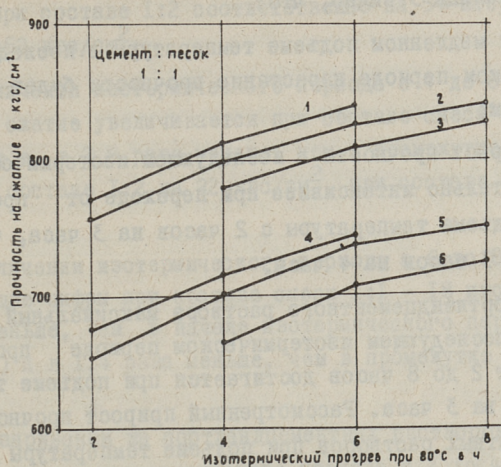
Далее рассмотрено влияние различных периодов (с 2 до 4 часов) подъема температуры на приrost прочности при сжатии для составов 1:1; 1:2; 1:3 при изотермических периодах от 2 до 8 часов (см. табл. 3, фиг. 6 и 7).

Т а б л и ц а 3

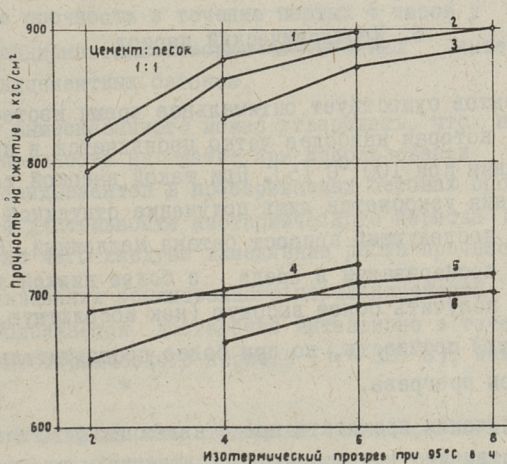
Прочность на сжатие растворов 1:1 в зависимости от скорости подъема температуры и продолжительности пропаривания

| Вид<br>цемента                         | Темпе-<br>ратура<br>пропа-<br>рива-<br>ния, °C | Прочность на сжатие, кгс/см <sup>2</sup>           |     |     |         |     |     |  |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----|-----|---------|-----|-----|--|
|                                        |                                                | Изотермическая выдержка                            |     |     |         |     |     |  |
|                                        |                                                | 4 часа                                             |     |     | 6 часов |     |     |  |
|                                        |                                                | Продолжительность подъема темпера-<br>туры в часах |     |     |         |     |     |  |
|                                        |                                                | 2                                                  | 3   | 4   | 2       | 3   | 4   |  |
| Сланцезоль-<br>ный порт-<br>ландцемент | 95                                             | 833                                                | 863 | 880 | 870     | 887 | 902 |  |
| Портланд-<br>цемент                    | 80                                             | 672                                                | 700 | 713 | 706     | 732 | 742 |  |





Фиг. 8. Зависимость прочности на сжатие растворов от продолжительности изотермического периода и скорости подъема температуры (пропаривание при 80°C).  
1, 2, 3 - скорость подъема температуры: 4, 3, 2 часа при использовании сланцезольного портландцемента;  
4, 5, 6 - то же для портландцемента.



Фиг. 7. То же при пропаривании при 95°C.  
1, 2, 3 - скорость подъема температуры: 4, 3, 2 часа при использовании сланцезольного портландцемента;  
4, 5, 6 - то же для портландцемента.

Из таблицы 3 видно, что:

- при медленном подъеме температуры в последующем изотермическом периоде нарастание прочности будет более интенсивным;

- прирост прочности в последующем изотермическом периоде значительно интенсивнее при переходе от продолжительности подъема температуры с 2 часов на 3 часа, чем при переходе с 3 часов на 4 часа;

- у портландцементного раствора максимальный рост прочности в последующем изотермическом периоде продолжительностью от 2 до 8 часов достигается при подъеме температуры до  $80^{\circ}\text{C}$  за 3 часа. Рассмотренный прирост прочности у портландцементных растворов при подъеме температуры до  $95^{\circ}\text{C}$  за 3 часа значительно меньше.

Из этого следует, что при пропаривании растворов и бетонов, изготовленных с использованием сланцезольного портландцемента и портландцемента, рекомендуемой продолжительностью подъема температуры как минимум можно считать 3 часа.

## 6. Изотермический период

У цемента существует оптимальное время изотермической выдержки, которая наиболее четко проявляется в процессе пропаривания при  $100^{\circ}\text{C}$  [5]. При такой высокой температуре пропаривания ускоряется лишь получение отпускной прочности бетона, а последующий прирост бетона медленный. В то же время при пропаривании в среде с более низкой температурой можно получить более высокую (как абсолютную, так и относительную) прочность, но при более продолжительном изотермическом прогреве.

Ход получения прочности представлен на фиг. 6 и 7. Можно заключить, что:

- при удлинении изотермического периода ( $t = 95^{\circ}\text{C}$ ) с 2 до 4 часов прочность на сжатие сланцезольно-портландцементных растворов увеличивается при составе смеси 1:1 на



70 кгс/см<sup>2</sup>, при составе 1:2 соответственно на 54 кгс/см<sup>2</sup>, а при 1:3 - на 52 кгс/см<sup>2</sup>;

- при увеличении изотермического периода с 4 до 6 часов прочность на сжатие увеличивается при составе смеси 1:1 на 25 кгс/см<sup>2</sup>, т.е. в 2,8 раза меньше, чем в промежутке с 2 до 4 часов, при составе 1:2 на 22 кгс/см<sup>2</sup>, при составе 1:3 - на 18 кгс/см<sup>2</sup>;

при увеличении изотермического периода с 6 до 8 часов соответствующие цифры при составе смеси 1:1 - 18 кгс/см<sup>2</sup> или в 3,9 раза меньше, чем в начале изотермического периода (с 2 до 4 часов) и в 1,4 раза меньше, чем в промежутке от 4 до 6 часов;

- при пропаривании же портландцементных растворов при 80 °С и удлинении изотермического периода с 2 до 4 часов растет прочность на сжатие растворов состава 1:1 в среднем на 42 кгс/см<sup>2</sup>, 1:2 - на 23 кгс/см<sup>2</sup> и 1:3 - на 20 кгс/см<sup>2</sup>. При увеличении изотермической выдержки с 4 до 6 часов те же величины составляют 38, 20 и 17 кгс/см<sup>2</sup>, а удлинение выдержки с 6 до 8 часов дает соответственно 8,13 и 11 кгс/см<sup>2</sup>.

Наращение прочности в течение первых 4 часов у сланце-зольно-портландцементных бетонов значительно интенсивнее, чем у портландцементных бетонов.

На основе вышесказанного можно утверждать, что наибольший прирост прочности на сжатие при использовании сланце-зольных портландцементов в пропариваемых бетонах происходит при 95 °С при длительности изотермического периода с 2 до 4 часов, после чего следует замедление роста прочности.

При использовании обыкновенного портландцемента рост прочности продолжается достаточно интенсивно в течение первых 6 часов изотермического периода ( $t = 80$  °С), затем он замедляется.

Если сравнить прочность на сжатие сланце-зольно-портландцементных и портландцементных растворов при режиме оптимальном для портландцемента (при  $t = 80$  °С), то можно утверждать, что для получения равных показателей прочности можно при использовании сланце-зольного портландцемента умень-



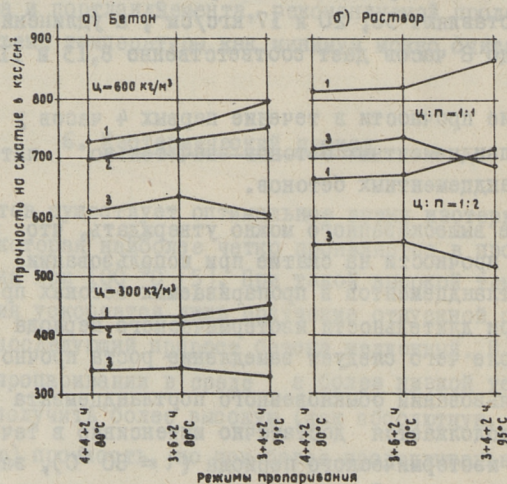
шить расход цемента или сократить время пропаривания путем уменьшения изотермического периода.

Достаточным временем периода снижения температуры после пропаривания можно считать 2 часа для конструкций, которые работают в обычных условиях [10].

## 7. Контроль, проведенный с бетонами

Контроль был проведен с бетонными образцами при трех режимах: первый режим 3+4+2 часа при 95 °С, используемый обычно для сланцезольного портландцемента; второй режим — 3+6+2 часа при 80 °С, используемый обычно для портландцемента и третий — промышленный режим 4+4+2 часа при 80 °С, используемый на Ахтмеском Комбинате строительных материалов.

Жесткость бетонной смеси была выбрана 20...25 сек, В/Ц = 0,30 и 0,50. Соответствующие расходы цемента 600 и 300 кг/м<sup>3</sup>.



Фиг. 8. Зависимость прочности на сжатие бетонов и растворов от режимов пропаривания при различных цементах.

- 1 — сланцезольный портландцемент с 30%-ной добавкой золы,
- 2 — сланцезольный портландцемент с 20%-ной добавкой золы,
- 3 — портландцемент.



Опытные данные приведены на фиг. 8, откуда видно, что:

- из выбранных режимов при 80 °С по прочности самым малоэффективным оказался режим 4+4+2 часа;

- при подъеме температуры изотермического периода до 95 °С прочность сланцезольного портландцементного бетона резко растет, а прочность портландцементного бетона падает. Для характеристики вышеуказанного можно привести такие данные:

а) при пропаривании бетонов (при расходе цемента 600 кг/м<sup>3</sup>) на базе сланцезольного портландцемента с 30%-ной добавкой золы в режиме 4+4+2 часа при 80 °С и в режиме 3+4+2 часа при 95 °С разница в прочности составляет 62 кгс/см<sup>2</sup> в пользу последнего, а в режиме 3+6+2 часа при 80 °С и 3+4+2 часа при 95 °С - 47 кгс/см<sup>2</sup> в пользу последнего;

б) при 20%-ной добавке золы те же самые показатели составляют соответственно 50 кгс/см<sup>2</sup> и 24 кгс/см<sup>2</sup>.

В бетонах на базе портландцемента разница прочностей в тех же условиях будет в пользу режима 3+6+2 часа при 80 °С и дает 26 кгс/см<sup>2</sup> и 33 кгс/см<sup>2</sup>.

При расходе цемента 300 кг/м<sup>3</sup> разница будет меньше, а закономерность та же самая.

Если сравнить прочность бетонов, полученных на базе сланцезольного портландцемента с 30%-ной добавкой золы при оптимальном режиме, с прочностью бетона, полученного на базе портландцемента, то последний отстает при расходе цемента в бетоне 600 кг/м<sup>3</sup> на 195 кгс/см<sup>2</sup>, а при расходе цемента 300 кг/м<sup>3</sup> - на 125 кгс/см<sup>2</sup>. Это показывает очень резкое влияние качества цемента и режимов пропаривания на прочность бетонов, изготовленных на базе различных цементов.

## В ы в о д ы

1. При пропаривании бетонов на сланцезольном портландцементе можно рекомендовать время предварительной выдержки 3...4 часа при водоцементном отношении  $\leq 0,40$  и 4...5 часов при  $V/C > 0,40$ .

Чем больше в цементе содержится добавки золы и чем пластичнее бетонная смесь, тем больше должно быть время предварительной выдержки.



2. При пропаривании бетонов на сланцезольном портландцементе оптимальной температурой изотермического периода оказывается 90...95 °С; при увеличении содержания золы в цементе можно использовать более высокую температуру.

3. Подходящий режим пропаривания бетонов на сланцезольных портландцементе следующий:

- подъем температуры составляет минимально 3 часа;
- оптимальное время изотермической выдержки 4 часа (при 90...95 °С), а максимальное время - 8 часов;
- достаточной продолжительностью периода понижения температуры после пропаривания можно считать 2 часа для конструкций, которые работают в нормальных условиях.

4. Оптимальные режимы пропаривания бетонов, изготовленных на базе цемента завода "Пунане Кунда", следующие: для сланцезольно-портландцементных бетонов - 3+4+2 часа при 95 °С, а для портландцементных бетонов - 3+6+2 часа при 80 °С.

5. При одинаковых условиях изготовления (равные расход цемента и подвижность) сланцезольно-портландцементный бетон после пропаривания по прочности превосходит портландцементный бетон в 1,3 раза в режиме, указанном в предыдущем пункте.

## Л и т е р а т у р а

1. Исследование производства, свойств и использования портландцемента и сланцезольного портландцемента. Рукопись, ТПИ (Лаборатория стройматериалов).

2. Н. S c h ä f f l e r . Betonsteinzeitung, nr.5, 1957.

3. Н. S c h ä f f l e r . Betonsteinzeitung, nr 9, 1958.

4. Р.К. М а л и н о в с к и й. Тепловыделение цемента и процесс пропаривания бетона. Труды совещания по химии цемента. Промстройиздат, М., 1956.

5. С.А. М и р о н о в, Л.А. М а л и н и н а. Ускорение твердения бетона. Издательство литературы по строительству. М., 1964.



6. А.Т. Шейкин и др. Влияние тонкости помола цементного камня в условиях переменного воздействия агрессивных вод. Труды НИИЦемент, вып. 15. Экономиздат, 1961.

7. O. P. Mchedlov-Petrosyan. The formation of cement stone as theoretical basis of modern concrete technology. Proceedings of the sixth conference of the silicate industry, Budapest, October, 1961.

8. И.В. Кравченко, Ю.Ф. Соломатина. Получение цемента, быстро твердеющего при пропаривании, "Цемент" № 5, 1963.

9. S. Reindsdorf. Bauplanung - Bautechnik nr 10, 1959.

10. Инструкция по пропариванию бетона. И 206-55 (МСПМХП) М., 1955.

V. Kikas, G. Kiivet

The Hydrothermal Hardening of Oil Shale Ash  
Portland Cement Heavy Concrete

S u m m a r y

The article deals with the optimum hydrothermal regimes of the hardening of shale ash portland cement mortars and concretes at several duration periods and several steaming temperatures depending on the additional quantity of fly ash in cement and the mixture ratio (the composition of concrete). The results of experiments show that the suitable temperature for steaming shale ash portland cement is 90...95°C, and a relatively higher temperature can be used by increasing the additional quantity of fly ash in it. The duration of preliminary curing also depends on the quantity of ash. The greater the quantity of additional ash in cement and the more plastic the concrete mix, the longer the duration of preliminary curing must take place. The optimum duration of the isothermal steaming of concrete may vary from 2 to 8 hours, 4 hours being the best, but in that case the minimum of the duration for rising temperature is 3 hours.





УДК 691.32:666.944.21

Г.Ю. Кийвет, В.Х. Кикас

КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ ТЯЖЕЛОГО БЕТОНА НА  
СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ

Знание кинетики твердения бетона является существенным для выработки оптимальной технологии и правильного применения бетона. Ход твердения бетона зависит от ряда факторов, как, например, вид цемента и условия его твердения. Последнее определяется температурой и влажностью среды, при изменении которых можно получить много различных условий твердения. Кроме того, ход твердения бетона зависит и от состава бетона. В настоящей статье представлены результаты исследования кинетики твердения бетона, показывающие своеобразие сланцезольного портландцемента как нового вида вяжущего.

Сланцезольный портландцемент обладает свойствами трех разных видов цемента — пластифицированного, пуццоланового и безусадочного портландцементов. Существенными свойствами являются меньшая водопотребность и интенсивное твердение в гидротермических условиях растворов и особенно бетонов, поэтому прочность бетона больше, чем это можно было бы предположить по активности цемента.

В статье рассмотрен ход твердения бетона на базе сланцезольного портландцемента и бездобавочного портландцемента, изготовленных в лаборатории при разных условиях затвердевания и последующего хранения — твердения.



## 1. Используемые материалы и методика исследования

При изготовлении цементов использовались клинкер цементного завода "Пунане Кунда", природный гипс и мельчайшая фракция сланцевой летучей золы ( $\text{CaO}_{\text{св}} = 9,5 \%$ , удельная поверхность  $3750 \text{ см}^2/\text{г}$ ) Прибалтийской ГРЭС. Минералогический состав клинкера:  $\text{C}_3\text{S} - 60,5 \%$ ,  $\text{C}_2\text{S} - 13,5 \%$ ,  $\text{C}_3\text{A} - 6,5 \%$ ,  $\text{C}_4\text{AF} - 11,6 \%$ ,  $\text{CaO}_{\text{св}} - 0,61 \%$ ,  $\text{SO}_3 - 1,92 \%$  [1]. Добавка золы в сланцезольном портландцементе составляла  $25 \%$ . При изготовлении портландцемента гипс в клинкер добавляли в таком количестве, чтобы содержание  $\text{SO}_3$  в цементе было  $3,0 \%$ . Совместный помол клинкера и добавок производился в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности  $3600 \text{ см}^2/\text{г}$ . Активности цементов: у сланцезольного портландцемента  $- 462 \text{ кгс}/\text{см}^2$ , у обыкновенного портландцемента  $- 446 \text{ кгс}/\text{см}^2$ . На базе этих двух цементов изготавливались бетонные смеси, в которых заполнителями служили кварцевый песок и гранитный щебень. Расход цемента  $350 \text{ кг}/\text{м}^3$ , жесткость смеси  $15...20 \text{ сек}$ . Весовой состав бетона при использовании сланцезольного портландцемента  $1:2:3,6:0,44$ , портландцемента  $-1:1,9:3,6:0,49$ .

Использовались два вида твердения: в нормальных условиях при  $20^\circ\text{C}$  в течение 24 часов, и при пропаривании ( $80^\circ\text{C}$ ) в режиме  $3+6+2$  часа. Последующее хранение-твердение происходило в воде, влажной и воздушно-сухой средах.

Из бетонных смесей изготавливались кубики  $10 \times 10 \times 10 \text{ см}$  и призмы  $10 \times 10 \times 40 \text{ см}$ . Образцы испытывались на сжатие и изгиб в следующих возрастах: 1, 3, 7, 14, 21, 28 суток и 2, 3, 6, 9, 12 месяцев. Из каждой бетонной смеси были оставлены призмы на длительное твердение 20 лет. У этих образцов определялись изменение веса и динамический модуль упругости. Последние определялись импульсным ультразвуковым методом.

## 2. Твердение до 28-суточного возраста

Результаты испытаний представлены в таблицах 1 и 2. Из них видно, что:



Т а б л и ц а    I

Прочность на сжатие бетонов на сланцевольном портландцементе до 28 суток

| Вид<br>твердения                      | Среды<br>твердения | Прочность на сжатие через       |       |                   |                   |                   |                   |                   |
|---------------------------------------|--------------------|---------------------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                       |                    | I сутки<br>$\frac{R_{сж}}{R_H}$ | $K_M$ | 3 суток           | 7 суток           | 14 суток          | 21 сутки          | 28 суток          |
| Нормальное<br>твердение<br>при +20 °С | Влажная            | $\frac{247}{100}$               | 39    | $\frac{472}{191}$ | $\frac{534}{216}$ | $\frac{574}{233}$ | $\frac{610}{247}$ | $\frac{640}{259}$ |
|                                       | Воздушно-<br>сухая | $\frac{247}{100}$               | 39    | $\frac{452}{183}$ | $\frac{502}{203}$ | $\frac{555}{225}$ | $\frac{566}{229}$ | $\frac{574}{232}$ |
|                                       | Водная             | $\frac{247}{100}$               | 39    | $\frac{426}{172}$ | $\frac{492}{199}$ | $\frac{532}{216}$ | -                 | $\frac{598}{242}$ |
| Пропарива-<br>ние при<br>+80 °С       | Влажная            | $\frac{479}{100}$               | 75    | $\frac{526}{110}$ | $\frac{542}{113}$ | $\frac{577}{120}$ | $\frac{605}{126}$ | $\frac{616}{129}$ |
|                                       | Воздушно-<br>сухая | $\frac{479}{100}$               | 75    | $\frac{515}{108}$ | $\frac{543}{113}$ | $\frac{572}{119}$ | $\frac{579}{121}$ | $\frac{572}{119}$ |
|                                       | Водная             | $\frac{479}{100}$               | 75    | $\frac{507}{106}$ | $\frac{574}{107}$ | $\frac{534}{112}$ | -                 | $\frac{591}{124}$ |

Примечание:  $R_{сж}$  - прочность при сжатии в кгс/см<sup>2</sup>,  $K_H$  - % от начальной прочности (через 1 сутки после изготовления),  $K_M$  - % от марочной прочности (т.е. через 28 суток нормального твердения).



Т а б л и ц а 2

Прочность на сжатие бетонов на портландцементе до 28 суток

| Вид<br>твердения                      | Среда<br>твердения | Прочность на сжатие через |                   |                   |                   |                   |                   | 21 сутки | 28 суток |
|---------------------------------------|--------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|----------|
|                                       |                    | 1 сутки                   | 3 суток           | 7 суток           | 14 суток          | 21 сутки          | 28 суток          |          |          |
|                                       |                    | $\frac{R_{сж}}{K_H}$      | $K_M$             |                   |                   |                   |                   |          |          |
| Нормальное<br>твердение<br>при +20 °С | Влажная            | $\frac{187}{100}$         | $\frac{356}{191}$ | $\frac{405}{217}$ | $\frac{451}{241}$ | $\frac{487}{260}$ | $\frac{514}{275}$ | 95       | 100      |
|                                       | Воздушно-<br>сухая | $\frac{187}{100}$         | $\frac{351}{188}$ | $\frac{403}{216}$ | $\frac{432}{235}$ | $\frac{466}{249}$ | $\frac{474}{253}$ | 91       | 92       |
|                                       | Водная             | $\frac{187}{100}$         | $\frac{341}{182}$ | $\frac{398}{213}$ | $\frac{438}{234}$ | -                 | $\frac{484}{259}$ | -        | 94       |
|                                       | Влажная            | $\frac{337}{100}$         | $\frac{387}{115}$ | $\frac{411}{122}$ | $\frac{432}{128}$ | $\frac{453}{135}$ | $\frac{467}{139}$ | 88       | 91       |
| Пропаривание<br>при +80 °С            | Воздушно-<br>сухая | $\frac{337}{100}$         | $\frac{385}{114}$ | $\frac{410}{122}$ | $\frac{427}{127}$ | $\frac{440}{130}$ | $\frac{448}{133}$ | 86       | 87       |
|                                       | Водная             | $\frac{337}{100}$         | $\frac{366}{109}$ | $\frac{398}{118}$ | $\frac{424}{126}$ | -                 | $\frac{452}{134}$ | -        | 88       |

Примечание:  $R_{сж}$  - прочность при сжатии в кгс/см<sup>2</sup>,  $K_H$  - % от начальной прочности (через 1 сутки после изготовления),  $K_M$  - % от марочной прочности (т.е. через 28 суток нормального твердения).



- твердение бетонов на сланцезольном портландцементе в нормальных условиях более интенсивное по сравнению с бетонами на портландцементе (см. табл. 2). Наибольшим приростом прочности характеризуется бетон на сланцезольном портландцементе при влажном твердении - 259%, твердение в воздухе и воде - 232 и 242 % по сравнению с начальной прочностью.

Прочность на сжатие бетонов на сланцезольном портландцементе, при равных расходах цемента и подвижностях бетона в возрасте 28 суток, превышает прочность на сжатие бетонов на портландцементе при твердении во влажной среде - в 1,24, в воздухе - в 1,21 и в воде - 1,24 раза.

- бетоны на сланцезольном портландцементе обладают большей начальной прочностью (75 % от марочной) при твердении в условиях пропаривания, чем бетоны на портландцементе (66 % от марочной прочности) - см. табл. 1 и 2. У бетонов на портландцементе за 27 суток прочность растет больше, чем у бетонов на сланцезольном портландцементе, но по сравнению с марочной прочностью (т.е. в возрасте 28 суток в нормальных условиях) она из-за низкой начальной прочности остается все же ниже (исключая твердения в воде).

При равных расходах цемента и подвижностях бетоны на сланцезольном портландцементе прочнее бетонов на портландцементе в возрасте 28 суток при твердении: во влажной среде - в 1,35, в воздушно-сухой среде - в 1,29 и в воде - в 1,31 раза.

Пределы коэффициентов эффективности пропаривания следующие:

У бетонов на сланцезольном портландцементе (180 бетонных смесей)

$$k_1 = 0,66...0,82;$$

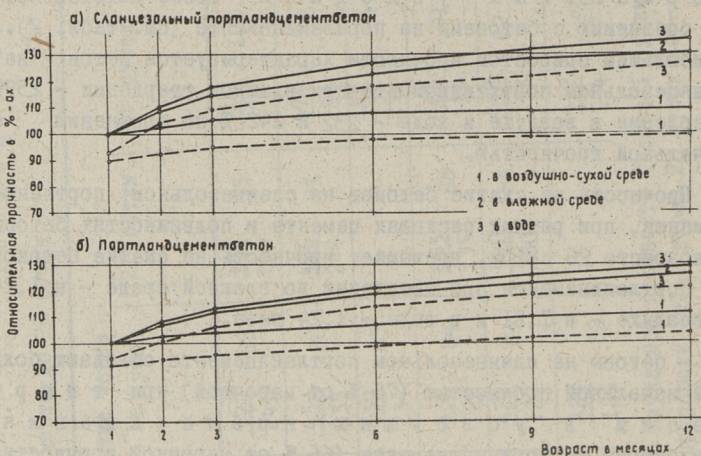
$$k_2 = 0,89...0,98;$$

У бетонов на портландцементе (68 бетонных смесей)

$$k_1 = 0,57...0,71;$$

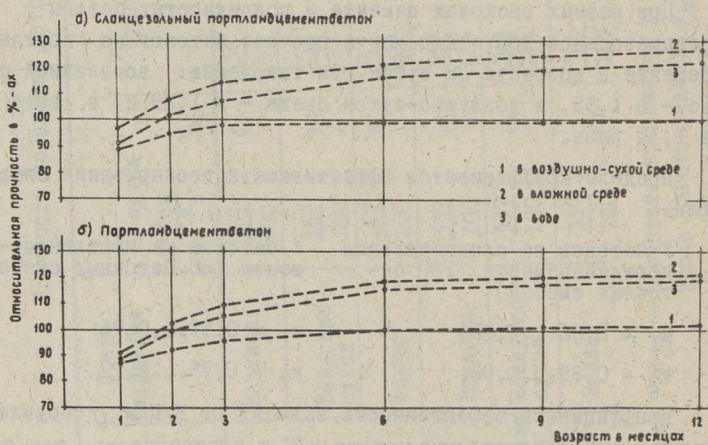
$$k_2 = 0,79...0,92.$$

Коэффициенты эффективности зависят от В/Ц и удобоукладываемости бетонов: чем меньше В/Ц и пластичность, тем больше коэффициенты эффективности.



Фиг. 1. Кинетика твердения в нормальных условиях бетонов до 1 года в зависимости от среды твердения;

— кинетика твердения бетонов, если за основу взять 28-суточную прочность,  
 - - кинетика твердения бетонов, если за основу взять 28 суток нормального твердения,



Фиг. 2. То же самое для пропаренных бетонов в режиме 3 + 6 + 2 часа (80°C).



### 3. Твердение до одного года

Результаты испытаний представлены на фиг. 1 и 2 средними по четырем параллельным бетонным смесям. Здесь сравнивался прирост прочности на сжатие в процентах при различных условиях твердения. За основу принимали: 1) прочность на сжатие в 28-суточном возрасте (сплошная линия); 2) марочные прочности, т.е. прочности на сжатие в 28-суточном возрасте при твердении в нормальных условиях (штриховая линия).

У бетонов, твердеющих в н о р м а л ь н ы х условиях (взяв за основу прочность в 28-суточном возрасте), больший прирост прочности имеют бетоны на сланцезольном портландцементе — особенно при твердении в воде и влажной среде (см. фиг. 1). Прочность бетонов на портландцементе начиная с 9 месяцев заметно не растет. Зато при твердении в воздушно-сухой среде наступает стабилизация прочности бетонов на сланцезольном портландцементе раньше — с 3...6 месяцев, достигая марочной прочности в годовом возрасте. Бетон на портландцементе достигает прочности, равной марочной, при хранении в воздушно-сухой среде примерно через 6 месяцев.

Для п р о п а р е н н ы х бетонов положение дел в общем такое же. Численные величины относительного прироста в годовом возрасте у бетонов на сланцезольном портландцементе в некоторой степени больше соответствующих величин бетонов на портландцементе. Это значит, что интенсивность последующего твердения при использовании обоих цементов приблизительно равна. При твердении в воздушно-сухой среде стабилизируется прирост прочности у бетонов на сланцезольном портландцементе примерно в возрасте 3...6 месяцев, а у бетона на портландцементе позже — в возрасте 6...9 месяцев.

Из сказанного выше выясняется, что последующее твердение бетонов на сланцезольном портландцементе по своей природе похоже на твердение бетонов на пуццолановых цементах — прочность бетонов увеличивается интенсивно в течение длительного времени. Бетоны требуют при твердении большей влажности, что проявляется при сравнении твердения бетонов в воздухе и воде в первые месяцы.



## В ы в о д ы

1. При твердении бетонов до 28-суточного возраста при равных расходах цемента и подвижности:

а) у бетонов на сланцезольном портландцементе, которые твердели в нормальных условиях, рост прочности интенсивнее по сравнению с бетонами на портландцементе;

б) у бетонов на сланцезольном портландцементе, которые твердели при пропаривании, большая начальная прочность, а дальнейший рост прочности по сравнению с бетоном на обыкновенном портландцементе несколько замедлен. Несмотря на это прочность в 28-суточном возрасте у них выше из-за большей начальной прочности по сравнению с бетонами на обыкновенном портландцементе, т.е. первые обладают большей эффективностью пропаривания:  $k_1 = 0,66...0,82$  и  $k_2 = 0,89...0,98$ , а у бетонов на портландцементе  $k_1 = 0,57...0,71$  и  $k_2 = 0,79...0,92$ ;

в) бетон на сланцезольном портландцементе нуждается в большей влажности для более эффективного протекания твердения, на что указывает и относительно небольшая прочность при твердении в воздушно-сухой среде.

2. При твердении до одного года:

а) последующее твердение бетона на сланцезольном портландцементе протекает более длительное время, чем твердение бетона на обыкновенном портландцементе, на котором стабилизация прочности происходит в возрасте от 6 до 9 месяцев. Исключение составляет твердение в воздушно-влажной среде, где стабилизация прочности бетона на сланцезольном портландцементе происходит раньше - в возрасте от 3 до 6 месяцев.

Наибольший прирост прочности бетона на сланцезольном портландцементе дает твердение в воде. Следовательно, у бетонов на сланцезольном портландцементе самой выгодной средой твердения являются вода и влажная среда, относительно малоэффективной - сухая среда.

б) в возрасте одного года бетон на сланцезольном портландцементе при равном расходе цемента и подвижности имеет прочность в зависимости от условий твердения приблизительно



но на 100 до 200 кгс/см<sup>2</sup> больше, чем бетон на обыкновенном портландцементе.

## Л и т е р а т у р а

I. Исследование производства, свойств и использования портландцемента и сланцезольного портландцемента. Рукопись, ТПИ (Лаборатория стройматериалов).

G.Kiivet, V.Kikas

### The Kinetic of the Hardening of Heavy Concrete

#### Based on Oil Shale Ash Portland Cement

## S u m m a r y

The article discusses the hardening of the concretes of shale ash portland cement and portland cement up to the age of one year depending on the humid, air-dry, and water medium. The results of experiments show that the concretes based on shale ash portland cement are rapid-hardening and greatly efficient at steam curing. The following hardening of the concrete based on shale ash portland cement is similar to the hardening of puzzuolanic cement concrete, and the strength of concretes intensively increases during a longer period, specially in water and humidity. More humidity is needful to the concrete of shale ash portland cement. At air-dried hardening the increase of strength stabilizes already with the age of some months.





УДК 691.32+666.944.21

А.А. Хайн, В.Х. Кикас, Г.Ю. Кийвет

### О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Сланцезольный портландцемент состоит из цементного клинкера с добавкой 15...30 % мельчайшей фракции летучей золы горючих сланцев. Благодаря содержанию мельчайшей фракции летучей золы сланцезольный портландцемент является эффективным цементом для получения высокомарочных бетонов, в особенности в условиях гидротермального твердения. Эффективность его обусловлена тем, что добавка золы влияет на пластичность и плотность бетона и ускоряет его твердение. Применение в нашей республике сланцезольного портландцемента дало возможность преодолеть трудности в организации производства высокомарочных бетонов.

На цементном заводе "Пунане Кунда" налажено, начиная с 1963 года, производство сланцезольного портландцемента, причем годовой объем производства равен примерно 30...40 тысячам тонн. Этот цемент производится в соответствии с РТУ ЭССР 1422-67, причем используемая мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита должна отвечать требованиям РТУ ЭССР 1348-66. Общее количество выпущенного сланцезольного портландцемента превышает 200 тысяч тонн. В ближайшие годы производство этого цемента достигнет 300 тысяч тонн в год.

Определение гидравлической активности сланцезольного портландцемента проводится так же, как и в случае обыкновенного портландцемента в соответствии с ГОСТ 310-60. Результаты испытаний, получаемые указанным способом, с достаточной точностью характеризуют свойства обыкновенного портландцемента с точки зрения его использования в бетонах,



но дают при испытании сланцезольного портландцемента дезориентирующую информацию. Это обуславливается специфическими свойствами добавки мельчайшей фракции летучей золы и их влиянием на свойства стандартного раствора и бетона на сланцезольном портландцементе. Прочность бетона на базе сланцезольного портландцемента значительно превосходит прочность бетона из обыкновенного портландцемента, однако это нельзя предугадать по маркам прочности цемента, определенным стандартным методом. Это вызвано главным образом более высоким содержанием свободной воды и воздуха в стандартном растворе сланцезольного портландцемента, тогда как их содержание в бетонах на базе обоих видов цемента примерно одинаково.

Ниже рассматривается водопотребность растворов сланцезольного портландцемента и изготовленного на базе того же клинкера портландцемента, подвижность растворов, содержание воздуха и прочность, а также свойства бетонов, изготовленных на базе этих цементов. На основании полученных результатов анализируется значение факторов, влияющих на прочность стандартного раствора и бетона при использовании сланцезольного портландцемента и обыкновенного портландцемента и предлагается для сланцезольного портландцемента такое изменение стандартных испытаний, которое позволит правильное оценить этот новый цемент с точки зрения его использования в бетонах.

#### Подвижность стандартного раствора в зависимости от состава клинкера и цемента

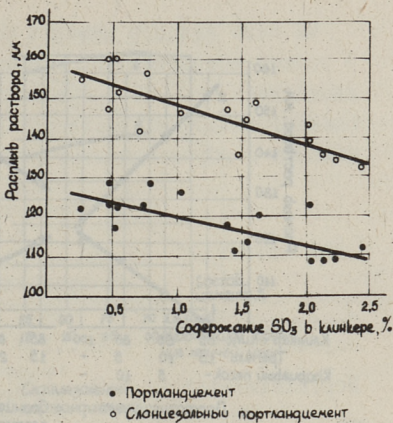
Подвижность раствора из обыкновенного портландцемента на встряхивающем столике (ГОСТ 310-60) зависит от химико-минералогического состава клинкера, тонкости помола цемента, вида и количества добавки. Подвижность растворов, изготовленных на базе цементов одинаковой тонкости помола (удельная поверхность  $3200 \dots 3300 \text{ см}^2/\text{г}$ ) и клинкеров цементного завода "Пунане Кунда" с различным содержанием  $\text{SO}_3$ , приведены на фигуре I.



Обыкновенный портландцемент является двухкомпонентным. При его изготовлении к клинкеру был добавлен только гипс в таких количествах, чтобы содержание  $SO_3$  в цементе достигло 3,0 %. Содержание мельчайшей фракции летучей золы в сланцезольном портландцементе, изготовленном из тех же клинкеров, составляло 25 %. Из приведенного видно, что подвижность цементного раствора как в случае портландцемента, так и в случае сланцезольного портландцемента тем меньше, чем выше содержание в клинкере  $SO_3$ . При этом подвижность раствора на базе сланцезольного портландцемента в среднем на 25 мм больше, чем в случае портландцемента.

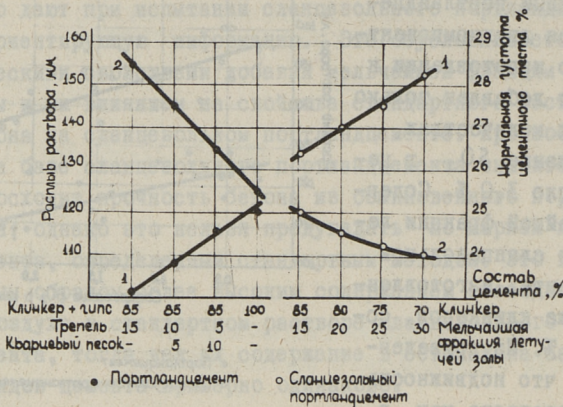
По данным Турецкого и др. [1] содержание  $SO_3$  в клинкере находится в зависимости от содержания в нем щелочей. Поэтому, чем богаче клинкер сульфатами, тем выше водопотребность цемента.

Основные применяемые до настоящего времени в производстве портландцемента минеральные добавки обладают либо одинаковой, либо более высокой водопотребностью, чем молотый портландцементный клинкер. Самой высокой водопотребностью обладает трепел. Водопотребность добавки кварцевого песка почти равна водопотребности клинкера при одинаковой степени измельчения. Мельчайшая фракция летучей сланцевой золы обладает значительно меньшей водопотребностью, чем цементный клинкер, поэтому добавка золы придает цементу пластифицирующие свойства. Зависимости водопотребности цемента и распыла стандартного раствора на встряхивающем столике от вида и количества добавок приведены на фиг. 2. Подвижность раствора на базе сланцезольного портландцемента тем больше, чем больше золы содержит цемент.



Фиг. 1.  
Зависимость подвижности цементного раствора от содержания в клинкере  $SO_3$ .





Фиг. 2. Зависимость подвижности цементного раствора и количества воды в цементном тесте нормальной консистенции от вида и состава цемента:  
 1 — подвижность раствора,  
 2 — содержание воды в цементном тесте нормальной консистенции.

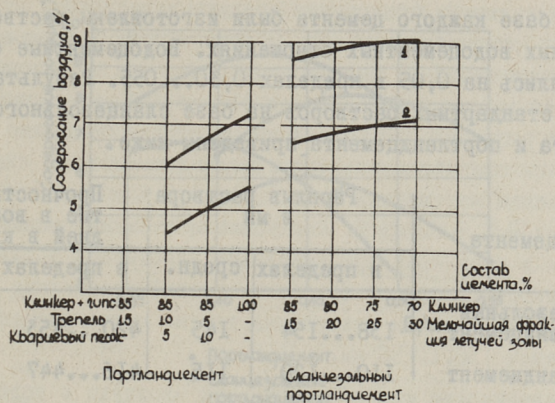
### О влиянии содержания воздуха в растворах на их подвижность

Большая подвижность раствора на сланцезольном портландцементе обусловлена в первую очередь гладкой и плотной поверхностью шарообразных частиц золы и большим содержанием в растворе воздуха.

Воздухосодержание стандартного раствора и его подвижность зависят от тонкости цемента, зернового состава, формы и характера поверхности частиц цемента. Поэтому наряду с клинкерной частью существенную роль играют также применяемые минеральные добавки.

Воздухосодержание растворов в зависимости от состава цементов при водоцементном отношении, равном 0,40, приведено на фиг. 3. Из него видно, что содержание воздуха в растворе на базе сланцезольного портландцемента тем выше, чем больше добавка золы. Увеличение содержания золы в цементе на 15 % обуславливает повышение содержания воздуха в растворе на 0,5 %.





Фиг. 3. Зависимость содержания воздуха в растворе от вида цемента и его состава при водоцементном отношении, равном 0,40:  
1 - после легкого уплотнения,  
2 - после уплотнения по ГОСТ 310-60.

Содержание воздуха в портландцементном растворе тем меньше, чем больше содержит цемент трепела; 10 % добавки трепела в цементе снижает содержание воздуха в растворе на 1,2 %.

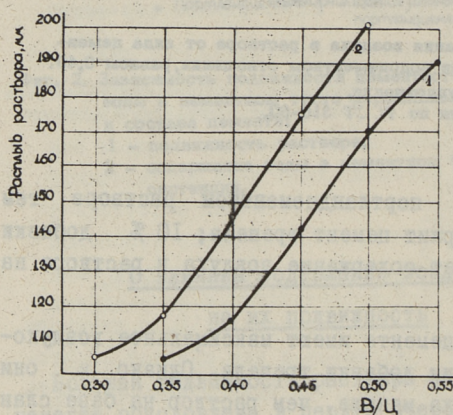
Растворы на портландцементе имеют максимальное воздуходержание при отсутствии добавки трепела. Однако и они содержат на 1,6 % воздуха меньше, чем раствор на базе сланцезольного портландцемента со средним содержанием золы. Наибольшая разница в содержании воздуха, равная 3 %, наблюдается у растворов, изготовленных на базе цемента с 30 % добавкой мельчайшей фракции летучей золы и с 10 % добавкой трепела.

Для определения связи между содержанием воздуха и подвижностью растворов исследовалось 9 видов сланцезольных портландцементов, изготовленных в промышленных условиях (с добавкой золы 22...28 %) и 9 видов портландцемента. Состав портландцементов по данным завода "Пунане Кунда" следующий:

|                 |            |
|-----------------|------------|
| клинкер         | 82...87 %, |
| гипс            | 3...5 %,   |
| трепел          | 5...8 %,   |
| кварцевый песок | 5...10 %.  |

На базе каждого цемента были изготовлены растворы при 5 разных водоцементных отношениях. Водоцементные отношения изменялись на 0,05 в пределах 0,30...0,55. Результаты испытаний стандартных растворов на базе сланцезольного портландцемента и портландцемента приведены ниже.

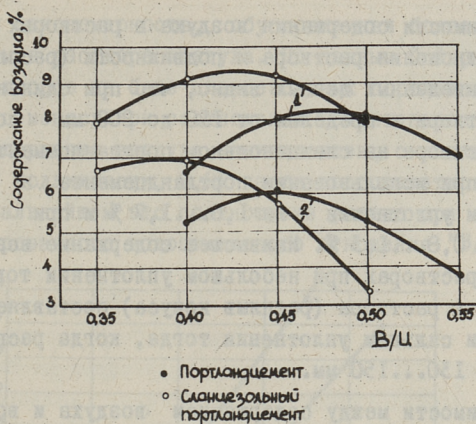
| Вид цемента                  | Расплав раствора<br>в мм |        | Прочность на сжатие в возрасте 28 дней в кгс/см <sup>2</sup> |        |
|------------------------------|--------------------------|--------|--------------------------------------------------------------|--------|
|                              | в пределах               | средн. | в пределах                                                   | средн. |
| Сланцезольный портландцемент | 138...154                | 145    | 420...453                                                    | 435    |
| Портландцемент               | 110...120                | 115    | 416...447                                                    | 430    |



Фиг. 4.  
Зависимость расплава раствора от водоцементного отношения:  
1 — портландцемент,  
2 — сланцезольный портландцемент.

Средние величины расплава растворов с различными водоцементными отношениями приведены на фиг. 4. Для достижения одинаковой подвижности со сланцезольным портландцементом, водоцементное отношение у раствора на обыкновенном портландцементе необходимо увеличить на 0,05...0,07. Содержание воздуха в растворах определялось как после их небольшого, так и после сильного уплотнения. Небольшое уплотнение достигалось путем штыкования в цилиндрическом сосуде, диаметр и высота которого были равны 7 см, а сильное уплотнение достигалось в растворных формах 4х4х16 см путем вибрации в соответствии с требованиями ГОСТ 310-60 (при расплаве менее 150 мм) или путем штыкования в соответствии с ГОСТ 310-41 (при расплаве более 150 мм). На фиг. 5 и 6 при-

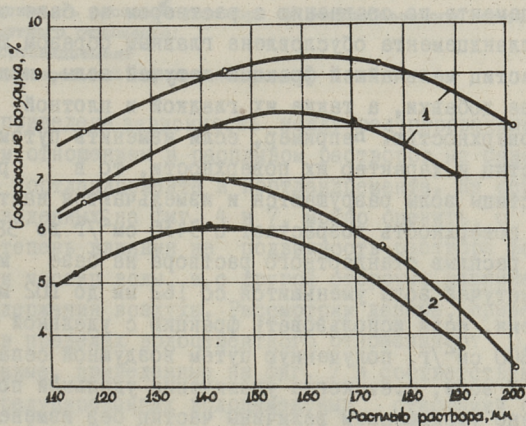




Фиг. 5. Зависимость содержания воздуха в растворе от водоцементного отношения;

1—после легкого уплотнения;

2—после уплотнения по ГОСТ 310-60.



Фиг. 6. Зависимость содержания воздуха в растворе от его подвижности;

1—после легкого уплотнения;

2—после уплотнения по ГОСТ 310-60.



ведены зависимости содержания воздуха в растворах от водоцементного отношения раствора и подвижности (расплыва конуса). Из приведенных данных видно, что при одинаковой подвижности раствора в пределах от 110 до 200 мм содержание воздуха в растворе на сланцезольном портландцементе всегда больше, чем при использовании портландцемента, а именно: при небольшом уплотнении — на 1,0...1,7 % и при сильном уплотнении — 0,8...1,3 %. Наивысшее содержание воздуха наблюдается в растворах при небольшом уплотнении тогда, когда подвижность раствора (расплыв конуса) составляет 150...170 мм, а при сильном уплотнении тогда, когда расплыв раствора равен 130...150 мм.

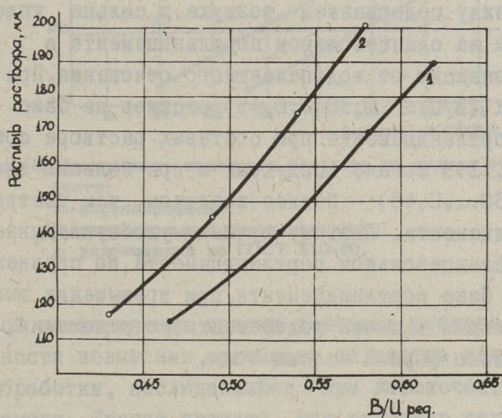
Из зависимости между содержанием воздуха и водоцементным отношением раствора видно, что при В/Ц, ниже 0,44...0,49, в растворе на базе сланцезольного портландцемента воздухосодержание больше, тогда как при более высоких водоцементных отношениях содержание воздуха уже больше в растворе на базе портландцемента. Меньшая величина (0,44) соответствует более уплотненному раствору, а большая величина (0,49) — менее уплотненному раствору.

Повышенная подвижность раствора на базе сланцезольного портландцемента по сравнению с раствором на базе обыкновенного портландцемента обусловлена главным образом шаровидной формой частиц мельчайшей фракции летучей золы, используемой в качестве добавки, а также их гладкой и плотной остеклованной поверхностью. Например, если изменить путем размола форму частиц и характер их поверхности, то в результате этого частицы золы разрушаются и измельчаются настолько, что удельная поверхность возрастает с  $3430 \text{ см}^2/\text{г}$  до  $5800 \text{ см}^2/\text{г}$ . При этом расплыв стандартного раствора на базе мельчайшей фракции летучей золы уменьшится со 162 мм до 102 мм [2]. В то же время, если использовать фракцию с удельной поверхностью  $5800 \text{ см}^2/\text{г}$ , полученную путем воздушной сепарации той же летучей золы, т.е. когда увеличение удельной поверхности обусловлено уменьшением величины частиц без изменения их формы, то подвижность раствора уменьшится со 162 мм до 142 мм.

Кроме вышеописанного эффекта увеличения подвижности раствора, объясняемого особенностями твердой фазы, наблюдается



еще другая закономерность, обусловленная более высоким содержанием в растворе воздуха. По данным Сойдра [3] в случае растворов на базе сланцезольных портландцементов и портландцементов при соотношении цемент:песок 1:3, один процент содержания воздуха эквивалентен, с точки зрения увеличения подвижности, 0,01 части водоцементного отношения. В дальнейшем это соотношение учтено при вычислении редуцированного водоцементного отношения " $В/Ц_{ред.}$ ".



Фиг. 7. Зависимость распыла раствора от редуцированного водоцементного отношения:  
1 — портландцемент  
2 — сланцезольный портландцемент.

На фиг. 7 приведена зависимость между редуцированным водоцементным отношением и распылом растворов на базе сланцезольного портландцемента и портландцемента. На основании данных, приведенных на фиг. 4 и 7, можно оценить, с одной стороны, степень влияния на подвижность раствора формы и поверхности частиц золы, а, с другой стороны, влияние повышенного содержания воздуха. Рассмотрим данные, приведенные на фиг. 4 в пределах водоцементного отношения от 0,40 до 0,50, и данные, приведенные на фиг. 7 в соответствующих пределах редуцированных водоцементных отношений от 0,49 до 0,58. На фиг. 7 подвижность раствора на базе сланцезольного портландцемента при  $В/Ц_{ред.}$  в указанных пределах на 20...30 мм и на фиг. 4 в пределах водоцементного отношения от 0,40...0,50 на 30...34 мм больше, чем у портландцемента. То есть у раствора на базе сланцезольного



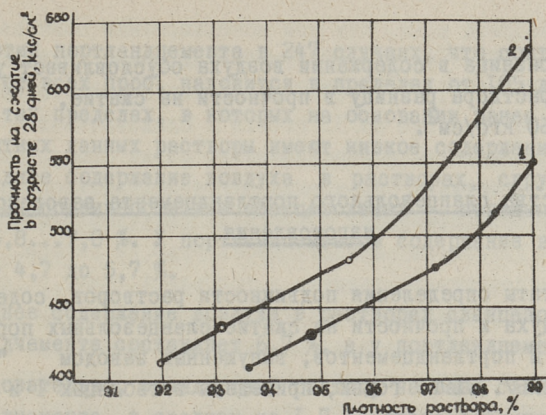
портландцемента за счет большего содержания в нем воздуха подвижность на 4...10 мм больше, что составляет от 12...32 % от общего увеличения подвижности. Из этого следует, что при равных водоцементных отношениях  $В/Ц = 0,40...0,50$  увеличение подвижности раствора на 68...88 % зависит от формы и характера поверхности частиц зольной добавки и на 12...32 % - от повышенного воздухо содержания раствора.

Разница между содержанием воздуха в сильно уплотненных растворах на сланцезольном портландцементе и портландцементе зависит от водоцементного отношения. При меньших значениях ( $В/Ц \leq 0,30...0,45$ ) раствор на базе сланцезольного портландцемента при составах раствора соответственно 1:1...1:3 богаче воздухом, а при больших значениях ( $В/Ц > 0,30...0,45$ ) - беднее воздухом, чем раствор на базе портландцемента. Поэтому лучшая удобоукладываемость бетонов на сланцезольном портландцементе по сравнению с бетонами на базе портландцемента, при превышении вышеуказанных предельных величин водоцементного отношения, обусловлена только формой частиц золы.

#### Зависимость прочности на сжатие растворов от содержания в нем воздуха

Для выяснения влияния степени уплотнения раствора ( $В/Ц = 0,40$ ) на его прочность при сжатии, растворы, изготовленные на использовавшихся цементах, уплотнялись при различной продолжительности и частоте вибрации. Амплитуда вибрации составляла 0,35 мм, а частота 3000 и 6000 колебаний в минуту. Зависимость прочности на сжатие растворов от плотности вибрированного раствора приведена на фиг.8. Увеличение прочности на сжатие растворов при увеличении относительной плотности при частоте 3000 колебаний/мин сначала происходит линейно до 94,5...97 % и на 1 % изменения плотности у обоих цементах в среднем составляет  $19,5 \text{ кгс/см}^2$ . При дальнейшем увеличении плотности прочность на сжатие раствора начинает возрастать в среднем в два раза интенсивнее: в случае сланцезольного портландцемента - на  $42 \text{ кгс/см}^2$ , а в случае портландцемента - на  $38 \text{ кгс/см}^2$  на 1 % изменения плотности.





Фиг. 8. Зависимость прочности раствора на сжатие от его плотности:

- 1 — портландцемент;
- 2 — сланцезольный портландцемент;
- уплотненный по ГОСТ 310-60.

Одной из вероятных причин довольно резкого изменения интенсивности повышения прочности на сжатие является эффект виброобработки, наблюдающийся при высокочастотном уплотнении смеси. Другие причины, как например отделение воды при высокочастотной вибрации, если В/Ц у обоих цементов уменьшается максимально на 0,02, не оказывают существенного влияния. При одинаковой плотности или одинаковом содержании воздуха прочность на сжатие раствора на базе сланцезольного портландцемента превышает прочность на сжатие раствора на базе обыкновенного портландцемента на  $40 \text{ кгс/см}^2$ . При более низких содержаниях воздуха прочность на сжатие сланцезольного портландцемента превышает тот же показатель портландцемента примерно на  $80 \text{ кгс/см}^2$ , что указывает на более легкую виброактивизацию раствора сланцезольного портландцемента в процессе уплотнения.

Как видно из вышеприведенного, в содержании воздуха в стандартных растворах в зависимости от вида минеральной добавки в цементе наблюдается достаточно большая разница. Так, раствор, полученный на базе сланцезольного портландцемента с 30 % добавкой золы, на 3 % богаче воздухом, чем портландцементный раствор, изготовленный с 10 % добавкой трепела.



Подобная разница в содержании воздуха обуславливает у стандартного раствора разницу в прочности на сжатие, равную примерно 60 кгс/см<sup>2</sup>.

### Свойства сланцевого портландцемента заводского изготовления

Результаты определения подвижности растворов, содержания в них воздуха и прочности на сжатие сланцевых портландцементов и портландцементов, выпущенных заводом "Пунане Кунда" в 1967...1969 годах, приведены в таблицах I и 2.

Т а б л и ц а    I

Физико-механические показатели сланцевых  
портландцементов промышленного изготовления  
в 1967, 1968 и 1969 гг.

| Наименование показателя                                               | Распływ раствора в мм |              |              |              |              |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                                                       | I14-<br>-I24          | I25-<br>-I34 | I35-<br>-I44 | I45-<br>-I54 | I55-<br>-I60 |
| Количество партий                                                     | 12                    | 61           | 130          | 42           | 6            |
| Средний распływ раствора в мм                                         | 122                   | 130          | 139          | 148          | 157          |
| Прочность на сжатие раствора в возрасте 28 дней в кгс/см <sup>2</sup> | мин.                  | 375          | 393          | 367          | 358          |
|                                                                       | макс.                 | 489          | 542          | 542          | 471          |
|                                                                       | средн.                | 405          | 445          | 450          | 414          |
| Содержание воздуха в растворе, %                                      | мин.                  | 4,4          | 5,3          | 6,0          | 6,4          |
|                                                                       | макс.                 | 6,6          | 7,2          | 7,6          | 7,5          |
|                                                                       | средн.                | 5,8          | 6,3          | 6,8          | 6,8          |
| Содержание золы в цементе, %                                          | мин.                  | 15,3         | 13,0         | 13,4         | 15,0         |
|                                                                       | макс.                 | 30,3         | 30,3         | 32,6         | 29,2         |
|                                                                       | средн.                | 17,4         | 17,7         | 19,1         | 19,4         |

Из данных, приведенных в таблице I, видно, что у сланцевого портландцемента подвижность раствора для 233 партий или 93 % от их общего количества находится в пределах от 125 до 155 мм. На основании вышеизложенного именно в этих пределах отмечается содержание повышенного количества воздуха в растворах. В то же время подвижность растворов



для партий портландцемента в 247 случаях, что составляет 98,5 % от всех проб, находится в пределах от 105 до 125 мм, т.е. в тех пределах, в которых на основании ранее приведенных опытных данных растворы имеют низкое содержание воздуха. Среднее содержание воздуха в растворах, сгруппированных по их подвижности для сланцезольных портландцементов, равно 5,8...7,0 %. У портландцементов содержание воздуха ниже - от 4,7 до 5,7 %.

Среднее содержание воздуха в растворах сланцезольного портландцемента составляет 6,7 %, а у портландцемента - 5,0%.

Следовательно, стандартный раствор на базе сланцезольного портландцемента в среднем на 1,7 % богаче воздухом, что обуславливает снижение прочности на сжатие раствора в возрасте 28 дней примерно на 33 кгс/см<sup>2</sup>.

Т а б л и ц а 2

Физико-механические показатели портландцементов  
промышленного изготовления в 1967, 1968, 1969 гг.

| Наименование<br>показателя                                                | Расплыв раствора в мм |         |         |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------|---------|
|                                                                           | 105-114               | 115-124 | 125-130 |
| Количество партий                                                         | 150                   | 97      | 4       |
| Средний расплыв<br>раствора в мм                                          | 112                   | 118     | 126     |
| Прочность на сжатие<br>раствора в возрасте<br>28 дней кгс/см <sup>2</sup> | мин.                  | 344     | 341     |
|                                                                           | макс.                 | 555     | 530     |
|                                                                           | средн.                | 446     | 430     |
| Содержание воздуха<br>в растворе, %                                       | мин.                  | 3,2     | 4,2     |
|                                                                           | макс.                 | 5,6     | 6,3     |
|                                                                           | средн.                | 4,7     | 5,3     |

Средняя прочность на сжатие раствора на базе сланцезольного портландцемента равна 442 кгс/см<sup>2</sup>, а в случае портландцемента - 440 кгс/см<sup>2</sup>. Следовательно, при одинаковом содержании воздуха прочность на сжатие стандартного раствора на сланцезольном портландцементе превышает примерно на 35 кгс/см<sup>2</sup> прочность на сжатие портландцементного раствора.

Кроме более высокого содержания воздуха, в растворе на сланцезольном портландцементе содержится на 5...8 % больше



лишней свободной воды, чем при использовании обыкновенного портландцемента, что соответствует изменению водоцементного отношения на 0,02...0,03 и повышению прочности на сжатие раствора примерно на 35 кгс/см<sup>2</sup>. Следовательно, раствор на сланцезольном портландцементе из-за более высокого содержания воздуха и более высокого водоцементного отношения обладает по сравнению с портландцементным раствором в среднем на 70 кгс/см<sup>2</sup> меньшей прочностью на сжатие, чем при равном содержании воздуха и свободной воды. В результате этого в условиях стандартных испытаний марка сланцезольного портландцемента оценивается примерно на 3/4 марки ниже, чем в случае портландцемента. При сравнении активностей обоих видов цемента следовало бы исходить из равной подвижности, т.е. одинакового расплыва раствора на встряхивающем столике. Пределами подвижности (распыла) раствора могут быть средние значения, получаемые при стандартных испытаниях раствора на базе обыкновенного портландцемента, которые составляют 110...120 мм. Водоцементное отношение сланцезольного портландцемента будет равно в таком случае 0,35.

Физико-механические свойства бетонов на базе  
портландцементов и сланцезольных портланд-  
цементов

Сравнение физико-механических свойств бетонов на портландцементе и сланцезольном портландцементе осуществлялось с учетом закономерностей, полученных при определении свойств цементных растворов.

Для изготовления бетонов использовали 6 сланцезольных портландцементов и 4 обыкновенных портландцемента. При испытании цемента в соответствии с ГОСТ 310-60 были получены следующие результаты:

| Вид цемента                  | В/Ц  | Расплав раствора в мм |        | Прочность на сжатие кгс/см <sup>2</sup> в возрасте 28 дней |        |
|------------------------------|------|-----------------------|--------|------------------------------------------------------------|--------|
|                              |      | в пределах            | средн. | в пределах                                                 | средн. |
| Сланцезольный портландцемент | 0,40 | 132-155               | 143    | 445-465                                                    | 455    |
| "    "                       | 0,35 | 112-126               | 120    | 530-590                                                    | 560    |
| Обыкновенный портландцемент  | 0,40 | 110-123               | 117    | 440-460                                                    | 450    |



Следовательно, для обоих видов портландцемента гидравлические активности близки – средние их величины практически одинаковы.

Все бетонные смеси изготавливались одинаковой удобоукладываемости (осадка конуса равнялась 3...5 см). При этом половина смесей имела одинаковое соотношение между сухими компонентами – 1:2,0:3,44 (цемент:песок:щебень), т.е. практически одинаковый расход цемента, равный, в зависимости от изменения водоцементного отношения – 346...353 кг/м<sup>3</sup>. Потребное водоцементное отношение смеси было тем меньше, чем больше была подвижность стандартного раствора (см. фиг. 9). Изменению распыла раствора в 10 мм соответствует изменение В/Ц бетона на 0,02. Водоцементное отношение смесей изменялось в пределах с 0,55 до 0,44.

Вторая половина смесей этой серии опытов изготовлена с водоцементным отношением, равным 0,40, при составе бетона от 1:1,1:2,4 до 1:1,7:2,9 (цемент:песок:щебень) и расходе цемента соответственно от 500 до 410 кг/м<sup>3</sup>.

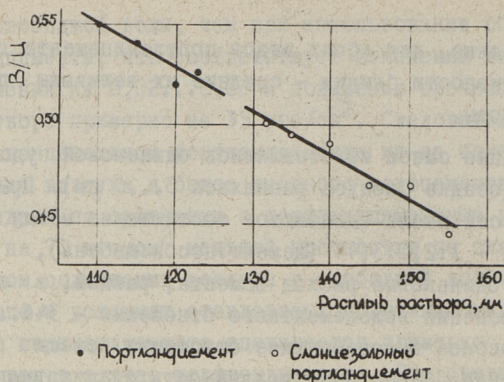
При этом содержание цемента в смеси было тем меньше, чем больше была подвижность соответствующего цементного раствора (см. фиг. 10). Увеличение распыла раствора на 10 мм соответствует уменьшению расхода цемента в бетоне на 18 кг/м<sup>3</sup>.

Из вышеприведенных результатов видно, что подвижность стандартного раствора на базе сланцезольного портландцемента с 25 % добавкой золы на 25 мм превышает подвижность раствора на портландцементе без добавок и на 30 мм – подвижность раствора с 5 % добавкой трепела в цементе. Это обуславливает уменьшение расхода сланцезольного портландцемента в бетоне при одинаковом водоцементном отношении и удобоукладываемости смеси примерно на 45...55 кг/м<sup>3</sup> по сравнению с портландцементом.

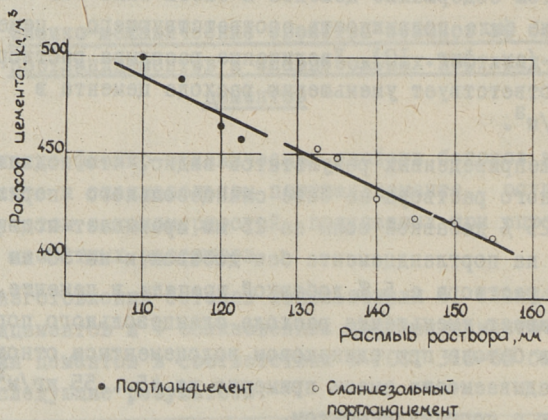
Бетоны твердели в нормальных условиях в течение 7 и 28 дней и в гидротермальных условиях при +80 °С в режиме 2+3+6+2 часа и испытывались в возрасте 1 и 28 дней.

Прочность на сжатие бетонов с одинаковым расходом цемента и показатели эффективности сланцезольного портландцемента приведены на фиг. 11 и в таблице 3. Прочность на





Фиг. 9. Зависимость водоцементного отношения бетонной смеси при одинаковом расходе цемента и равной удобоукладываемости от распыла стандартного раствора цемента. Расход цемента в бетоне - 350 кг/м<sup>3</sup>, удобоукладываемость смеси - 3...5 см, состав смеси - 1:2,0:3,4 (цемент:песок:щебень).



Фиг. 10. Зависимость расхода цемента в бетонной смеси при равном водоцементном отношении и удобоукладываемости от распыла стандартного цементного раствора. Водоцементное отношение 0,40, удобоукладываемость смеси - 3...5 см, средний состав смеси - 1:1,4:2,7 (цемент:песок:щебень).



сжатие бетонов при одинаковом водоцементном отношении и показатели эффективности цементов приведены на фиг. 12 и в таблице 4.

Т а б л и ц а 3

Прочности на сжатие бетонов с одинаковым расходом цемента и показатели эффективности сланцевого портландцемента

| Способ<br>твердения | Возраст<br>в днях | Сланце-<br>вый порт-<br>ландце-<br>мент | Портланд-<br>цемент | Отношение по-<br>казателей в<br>столбцах |       |
|---------------------|-------------------|-----------------------------------------|---------------------|------------------------------------------|-------|
|                     |                   |                                         |                     | 3 и 4                                    | 4 и 3 |
| I                   | 2                 | 3                                       | 4                   | 5                                        | 6     |

Прочность на сжатие бетона кгс/см<sup>2</sup>

|                          |    |     |     |      |  |
|--------------------------|----|-----|-----|------|--|
| Пропаривание             | I  | 398 | 280 | I,42 |  |
| —"                       | 28 | 467 | 361 | I,29 |  |
| В нормальных<br>условиях | 7  | 408 | 328 | I,24 |  |
| —"                       | 28 | 495 | 412 | I,20 |  |

Удельный расход цемента х)

|                          |    |      |      |      |  |
|--------------------------|----|------|------|------|--|
| Пропаривание             | I  | 0,88 | I,25 | I,42 |  |
| —"                       | 28 | 0,75 | 0,97 | I,29 |  |
| В нормальных<br>условиях | 7  | 0,86 | I,07 | I,24 |  |
| —"                       | 28 | 0,71 | 0,85 | I,20 |  |

Удельный расход клинкера х)

|                          |    |      |      |      |  |
|--------------------------|----|------|------|------|--|
| Пропаривание             | I  | 0,66 | I,12 | I,70 |  |
| —"                       | 28 | 0,56 | 0,87 | I,55 |  |
| В нормальных<br>условиях | 7  | 0,65 | 0,96 | I,48 |  |
| —"                       | 28 | 0,53 | 0,76 | I,43 |  |

х) Расход цемента и клинкера в кг на I кг/см<sup>2</sup> прочности бетона на сжатие.

Водоцементное отношение и расход цемента находятся в линейной пропорциональной зависимости (см. фиг. 9 и 10) от распыла раствора. Несмотря на это прочность бетона на сжа-



тие зависит уже не только от распыла раствора при стандартном испытании, но и от вида цемента. При переходе от использования в бетоне обычного портландцемента к сланцезольному наблюдается скачкообразное увеличение прочности (см. фиг. II и I2).

Т а б л и ц а 4

Прочности на сжатие бетонов при одинаковом водоцементном отношении и показатели эффективности сланцезольного портландцемента

| Способ твердения | Возраст в днях | Сланцезольный портландцемент | Портландцемент | Отношение показателей в столбцах |       |
|------------------|----------------|------------------------------|----------------|----------------------------------|-------|
|                  |                |                              |                | 3 и 4                            | 4 и 3 |
| I                | 2              | 3                            | 4              | 5                                | 6     |

Прочность на сжатие бетона кгс/см<sup>2</sup>

|                       |    |     |     |      |  |
|-----------------------|----|-----|-----|------|--|
| Пропаривание          | I  | 480 | 375 | I,28 |  |
| —"                    | 28 | 550 | 470 | I,17 |  |
| В нормальных условиях | 7  | 495 | 435 | I,14 |  |
| —"                    | 28 | 585 | 535 | I,09 |  |

Удельный расход цемента х)

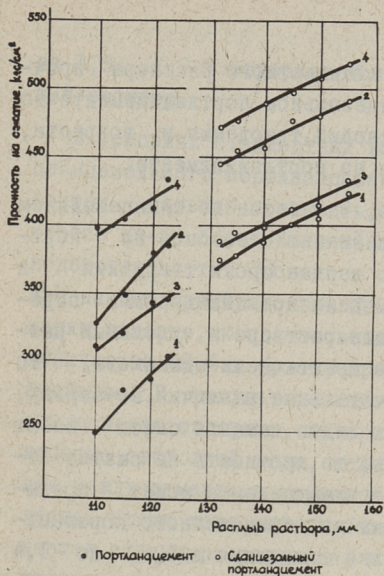
|                       |    |      |      |  |      |
|-----------------------|----|------|------|--|------|
| Пропаривание          | I  | 0,90 | I,28 |  | I,42 |
| —"                    | 28 | 0,78 | I,02 |  | I,31 |
| В нормальных условиях | 7  | 0,87 | I,10 |  | I,26 |
| —"                    | 28 | 0,74 | 0,90 |  | I,22 |

Удельный расход клинкера х)

|                       |    |      |      |  |      |
|-----------------------|----|------|------|--|------|
| Пропаривание          | I  | 0,67 | I,15 |  | I,72 |
| —"                    | 28 | 0,59 | 0,92 |  | I,56 |
| В нормальных условиях | 7  | 0,65 | 0,99 |  | I,52 |
| —"                    | 28 | 0,55 | 0,80 |  | I,46 |

х) Расход цемента и клинкера в кг на I кгс/см<sup>2</sup> прочности бетона на сжатие.





Фиг. 11.

Зависимость прочности бетона на сжатие при одинаковом расходе цемента и одинаковой удобоукладываемости в различных условиях твердения от распыла стандартного цементного раствора.

Водоцементное отношение и состав бетона приведены на фиг. 9.

1 - через день после изготовления; пропаривание при +80°С в режиме 2+3+6+2 ч.

2 - через 28 дней - " -

3 - через 7 дней после изготовления; твердение в нормальных условиях.

4 - через 28 дней - " -

Фиг. 12.

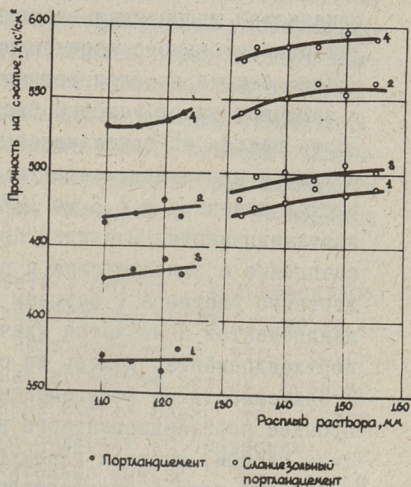
Зависимость прочности бетона на сжатие при равном водоцементном отношении и равной удобоукладываемости в различных условиях твердения от распыла стандартного раствора цемента.

Количество цемента в бетоне и состав смеси приведены на фиг. 10. 1 - через день после изготовления; пропаривание при +80°С в режиме 2+3+6+2 ч.

2 - через 28 дней - " -

3 - через 7 дней после твердения в нормальных условиях

4 - через 28 дней - " -





При одинаковой подвижности стандартного раствора прочность на сжатие бетона на сланцезольном портландцементе во всех случаях, независимо от условий твердения и возраста, значительно выше, чем у бетона на портландцементе.

Из приведенных данных видно, что бетон на сланцезольном портландцементе является по сравнению с бетоном на портландцементе более прочным в первые сроки твердения и при гидротермальном твердении. Если при стандартных определениях марки цемента прочность раствора и удельный расход цемента для обоих цементах практически одинаковы, то в бетонах наблюдаются уже значительные различия. Во-первых, если при равных расходах обоих видов цемента смеси имеют одинаковую удобоукладываемость, то прочность на сжатие бетона на базе сланцезольного портландцемента может превысить прочность на сжатие бетона из обыкновенного портландцемента в зависимости от условий твердения в 1,2 до 1,4 раза. Удельный расход цемента в бетоне при использовании сланцезольного портландцемента в 1,2 до 1,4 раза, а удельный расход клинкера в 1,4 до 1,7 раз меньше, чем в случае портландцемента.

Во-вторых, при одинаковых водоцементных отношениях и одинаковой удобоукладываемости смесей и при меньших расходах сланцезольного портландцемента в бетоне прочность на сжатие бетона на сланцезольном портландцементе превышает, в зависимости от условий твердения, в 1,1 до 1,3 раза прочность бетона из портландцемента. Удельный расход сланцезольного портландцемента в 1,2 до 1,4 раза и удельный расход клинкера в 1,5 до 1,7 раза меньше, чем в случае портландцемента. Очевидно, прочность цементного камня, его сцепление с заполнителем и плотность при переходе от стандартного раствора к бетонам в случае сланцезольных портландцементов изменяется иначе, чем в случае обыкновенного портландцемента. Камень из сланцезольного портландцемента в зависимости от водоцементного отношения на 10...15 % прочнее портландцементного камня, но его сцепление с вольским песком, имеющим гладкую поверхность, из-за появления свободной воды в стандартном растворе и из-за малого набухания цементного камня хуже, чем у портландцемента. Кроме того, стандартный раствор на сланцезольном портландцементе



на 1,5...2,0 % содержит больше воздуха, чем портландцементный раствор.

В условиях стандартных испытаний цемента преимущество сланцезольного портландцемента по сравнению с портландцементом — большая прочность его цементного камня — не проявляется из-за более высокой пористости раствора и меньшей водопотребности. Последнее свойство, которое является общепризнанным преимуществом цемента, из-за условий определения марки цемента, когда ко всем цементам добавляется вода в количестве 40 % и более, превращается в его отрицательное свойство. В результате этого раствор на сланцезольном портландцементе содержит, по сравнению с портландцементом, в избытке свободной воды, вследствие чего ухудшается сцепление между цементным камнем и гладкими зернами вольского песка. Кроме того, из-за большого избытка воды в смеси ухудшается структура раствора, в результате чего снижается и прочность.

У бетонов на сланцезольном портландцементе влияние факторов, обуславливающих прочность, носит, по сравнению со стандартным раствором, иной характер. Наиболее существенное различие обусловлено тем, что по технологическим требованиям при изготовлении бетона задаются конкретной удобоукладываемостью бетонной смеси, которую должен гарантировать каждый цемент независимо от его водопотребности. При стандартном же испытании цемента задаются водоцементным отношением раствора, поэтому хорошо проявляющие себя в бетонах цементы, которые имеют пониженную водопотребность, при испытании дают чересчур подвижные растворы, обладающие пониженной прочностью.

При одинаковых расходах цемента в бетоне водоцементное отношение бетонной смеси на сланцезольном портландцементе на 10...20 % меньше, чем в случае портландцемента, что обуславливает значительное увеличение прочности бетона. Если же водоцементное отношение у бетонных смесей равно, то бетон на сланцезольном портландцементе содержит по сравнению с бетоном на портландцементе значительно меньше цементного камня, что благоприятно с точки зрения прочности и стойкости бетона.



Далее, из-за значительно большей шероховатости поверхности зерен заполнителя бетона по сравнению с зернами вольского песка растет роль механической адгезии вяжущего по сравнению со специфической адгезией. Это способствует сокращению разрыва в той доле прочности, которая обусловлена сцеплением с заполнителем у этих вяжущих. Если стандартный раствор на базе сланцезольного портландцемента содержит большее количество воздуха, то в случае бетонов в смеси содержится либо такое же, либо меньшее количество воздуха, чем в случае портландцемента.

Из вышеприведенного видно, что степень влияния факторов, обуславливающих прочность бетона, при использовании сланцезольного портландцемента значительно отличается от влияния тех же факторов при использовании портландцемента. Поэтому марка цемента, полученная путем стандартных испытаний, характеризует сланцезольный портландцемент в бетонах относительно более, низкомарочным, чем он является в действительности. Следовательно, результаты, полученные при стандартных испытаниях, которые обычно хорошо характеризуют обыкновенный портландцемент, не дают правильной информации о сланцезольном портландцементе при его использовании в бетонах.

Учитывая приведенные выше обстоятельства и традиции стандартного определения марок цемента, следовало бы определять гидравлическую активность сланцезольного портландцемента в условиях одинаковой подвижности с обыкновенным портландцементом. Такими пределами подвижности мог бы быть расплыв раствора на встряхивающем столике 110...120 мм, чему соответствует водоцементное отношение около 0,35. Поэтому за водоцементное отношение стандартного раствора на сланцезольном портландцементе следовало бы принять  $V/C = 0,35$  вместо используемого  $V/C = 0,40$ .



## В ы в о д ы

А. При определении гидравлической активности сланцезольного портландцемента по ГОСТ 310-60 были выявлены при сравнении с обыкновенным портландцементом следующие отличия:

1. Сланцезольно-портландцементный раствор обладает лучшей подвижностью. На встряхивающем столике в зависимости от состава цемента расплыв конуса на 20...50 мм превышает соответствующий показатель портландцемента.

2. Стандартный раствор на сланцезольном портландцементе содержит больше воздуха, чем портландцементный раствор - после легкого уплотнения раствора - на 1,3...3,0 % и после уплотнения по ГОСТ 310-60 - на 1,0...2,7 %. При увеличении водоцементного отношения ( $B/C \geq 0,45$ ) содержание воздуха в растворе на сланцезольном портландцементе после уплотнения из-за более жидкой консистенции будет меньше, чем в портландцементном растворе.

3. Большая подвижность раствора обусловлена гладкой поверхностью плотных шаровидных частиц мельчайшей фракции летучей золы, содержащейся в сланцезольном портландцементе, и более высоким содержанием воздуха. При равных водоцементных отношениях в пределах 0,40...0,50 большая подвижность сланцезольно-портландцементного раствора обусловлена на 32...12 % - большим содержанием воздуха и на 68...88 % - формой и характером поверхности частиц золыной добавки.

4. Изменение плотности раствора на 1 % увеличивает или уменьшает в случае обоих цемента прочность на сжатие раствора в пределах от 94...97 % на 19,5 кгс/см<sup>2</sup> и свыше 97 % на 40 кгс/см<sup>2</sup>.

При равных содержаниях воздуха прочность на сжатие стандартного раствора на сланцезольном портландцементе превышает на 35 кгс/см<sup>2</sup> прочность на сжатие портландцементного раствора.

5. В сланцезольно-портландцементном растворе содержится на 5...8 % больше лишней свободной воды, чем при использовании обыкновенного портландцемента, что соответствует умень-



шению водоцементного отношения на 0,02 ... 0,03 и увеличению прочности на сжатие примерно на 35 кгс/см<sup>2</sup>.

6. Из-за более высокого содержания воздуха и свободной воды сланцезольный портландцемент оценивается по сравнению с обыкновенным портландцементом на 3/4 марки ниже. Если же учитывать также сцепление цементного камня с заполнителем, то разница будет еще существенней.

Б. При использовании в бетонах сланцезольного портландцемента и обыкновенного портландцемента, которые обладают по ГОСТ 310-60 примерно одинаковыми гидравлическими активностями, можно отметить следующие различия:

1. Водопотребность бетонов зависит от распыла стандартного раствора использованного для их изготовления цемента. Изменению распыла раствора на 10 мм соответствует изменение водоцементного отношения бетона на 0,02.

2. С увеличением распыла раствора использованного цемента можно уменьшить расход этого цемента в бетоне при равной удобоукладываемости и равных водоцементных отношениях, по сравнению с цементом, распыл раствора которого меньше. Увеличению распыла раствора на 10 мм соответствует уменьшение расхода цемента в бетоне на 18 кг/м<sup>3</sup>.

3. Бетон на базе сланцезольного портландцемента хорошо уплотняется; отделение воздуха, по сравнению с портландцементом, происходит интенсивнее из-за более жидкой консистенции растворной части бетона.

4. Бетон на базе сланцезольного портландцемента достигает при одинаковом расходе цемента и равной удобоукладываемости по сравнению с обыкновенным портландцементом при твердении в нормальных условиях в 1,20...1,24 раза и при пропаривании в 1,28...1,42 раза более высокой прочности на сжатие.

5. Бетон на базе сланцезольного портландцемента достигает по сравнению с бетоном из обыкновенного портландцемента при равных водоцементных отношениях и при меньших на 50 кг/м<sup>3</sup> расходах цемента при твердении в нормальных усло-



виях в I,09...I,14 и после пропаривания в I,17...I,27 раза больших прочностей на сжатие.

В. Гидравлическую активность сланцевольного портландцемента следовало бы определять в условиях одинаковой подвижности с обыкновенным портландцементом. Такими пределами подвижности мог бы быть расплыв раствора встряхивающем столике 110...120 мм, чему соответствует водоцементное отношение около 0,35.

### Л и т е р а т у р а

1. А.М. Турецкий, В.Е. Каушанский, В.В. Тимашев, Ю.М. Бутт. Способ уменьшения вредного влияния щелочей в клинкере. Цемент, I, 1969.

2. В.Х. Кикас, А.А. Хайн, И.А. Лаул. Свойства кукуермитов, изготовленных на базе мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукуерсита. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукуерсита IV. Труды Таллинского политехнического института, серия А № 272, Таллин, 1968.

3. R. S o i d r a. Pindaktiivsete plastifikaatorite mõju põlevkivituhk-tsementmörtide ja -betoonide omadustele. Dissertatsioon, Tallinn, 1965.



A.Hain, V.Kikas, G.Kiivet

About the Estimation Methods of the Activity of  
Oil Shale Ash Portland Cement

S u m m a r y

In this article comparisons are made between the water-requirements, mobilities, air-containings and strengths (GOST 310-60) of the shale ash portland cement and portland cement mortars based on the same clinker. The properties of concretes produced from the same cements are also presented. The importance of the factors determining the strength of mortar and concrete are analysed on the grounds of the results obtained. A proposal is made to change the testing of shale ash portland cement, on the grounds of which the results obtained might enable to estimate more correctly the using of the cement in concrete.



УДК 691.32+666.944.21

В.Х. Кикас, Г.Ю. Кийвет, А.А. Хайн

# ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ АКТИВНОСТЬЮ СЛАНЦЕВОЛЬНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ПРОЧНОСТЬЮ БЕТОНА

Прочность бетона зависит при прочих равных условиях от качества используемого цемента. Особенности сланцевольного портландцемента (меньшая водопотребность, хорошее твердение при гидротермальной обработке) переносятся на бетоны на его основе. Обычно цемент оценивается прочностью получаемого из него стандартного раствора, которой цементные заводы руководствуются при маркировке цемента, для контроля производства цемента. К сожалению, способ испытания цемента по ГОСТу никак не увязан со способом использования цемента в бетоне, однако он дает возможность найти приближенную зависимость, так как

$$R_b = f(R_c, C/B), \quad (1)$$

которая представляет собой прямую или семейство прямых [1].

Выражение функции (1) в виде, удобном для пользования, предложил Болоней [1]:

$$R_b = K R_c (C/B - b), \quad (2)$$

где  $R_b$  — прочность бетона,  
 $R_c$  — марка (вернее, активность) цемента,  
 $C/B$  — цементно-водное отношение,  
 $K$  и  $b$  — коэффициенты.

В последние годы начали уточнять коэффициенты  $K$  и  $b$ , причем разные авторы предлагают разные коэффициенты (Френкель, Баженов, Скрамтаев, Шубенкин, Дмитриев, НИИЖБ, НИИЦемент) [1, 2, 3]. Например, НИИЦемент предлагает коэффициенты  $K = 0,5$  и  $b = 0,4$  [3]. Различия в коэффициентах объясня-



ется тем, что при определении коэффициентов зависимости (I) приписывали универсальность и не учитывали "прочие неравные условия" [4]. Например, расход цемента, способ (эффективность) уплотнения, свойства заполнителей, а также своеобразие цементов.

Возникает вопрос, пригодны ли формулы прочности бетона, представленные в литературе, при использовании сланцезольного портландцемента?

Для выяснения вопроса сначала рассмотрено определение активности цемента.

При испытании сланцезольного портландцемента в одинаковых условиях с портландцементом использовали для обоих видов цемента разные В/Ц отношения. В опытах использовались сланцезольный и обыкновенный портландцемент цементного завода "Пунане Кунда" 1968 года. Испытание растворов проводилось по ГОСТ 310-60. Среднее содержание добавки мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита в сланцезольном портландцементе было 20,4 %. При твердении в нормальных условиях получили следующие средние данные.

Т а б л и ц а I

Прочность на сжатие раствора при разных В/Ц

| Вид цемента                  | Количество партий | Используемое В/Ц | Расплав раствора мм | Прочность на сжатие в возрасте 28 дней кгс/см <sup>2</sup> |
|------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|------------------------------------------------------------|
| Сланцезольный портландцемент | I28               | 0,40             | I36                 | 440                                                        |
| "    "                       | I28               | 0,35             | II0                 | 548                                                        |
| Обыкновенный портландцемент  | I40               | 0,40             | II2                 | 437                                                        |
| "    "                       | I40               | 0,45             | I40                 | 348                                                        |

Из данной таблицы I видно, что при равной В/Ц расплав раствора на сланцезольном портландцементе больше, причем изменение расплава раствора соответствует приблизительно изменению В/Ц на 0,04...0,05. Если учесть еще относительно маленькую величину добавки золы (20,4 %), когда по РТУ



1348-66 ЭССР разрешено 18...28 %, то разница будет еще больше. При увеличении добавки золы в цементе увеличивается и распыл раствора.

Исходя из равной подвижности при испытании цементов, как это происходит при сравнении бетонов, при распыле раствора 112 мм (при В/Ц = 0,40 портландцемента) получили бы следующие показатели: у портландцемента -  $437 \text{ кгс/см}^2$  и у сланцезольного портландцемента -  $536 \text{ кгс/см}^2$  (разница  $99 \text{ кгс/см}^2$ , т.е. примерно одна марка ).

Если же проводить испытание при равном В/Ц по ГОСТ 310-60, то гидравлическая активность обоих видов цемента равна (см. табл. I).

Далее представлены данные по бетонам, изготовленным на базе двух видов цемента. Цементы отбирались от 10 партий сланцезольного портландцемента и 10 партий обычного портландцемента (М-400), активность которых по ГОСТ 310-60 была практически одинакова и составляла в среднем соответственно  $450$  и  $445 \text{ кгс/см}^2$  (отклонения в пределах  $\pm 10 \text{ кгс/см}^2$ ). Содержание добавки золы в сланцезольном портландцементе 24...26 %. Бетонные смеси готовились на кварцевом песке и доломитном щебне, твердели в нормальных условиях и испытывались в возрасте 28 дней.

Сначала изготавливались бетоны одинакового состава, с расходом цемента  $350 \text{ кг}$  на  $1 \text{ м}^3$  при В/Ц = 0,50. Выяснились существенные расхождения в подвижности и в прочности на сжатие.

| Вид бетона                              | Удобоукладываемость | Средняя прочность на сжатие |
|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Бетоны на сланцезольном портландцементе | 3...4 см            | $485 \text{ кгс/см}^2$      |
| Бетоны на портландцементе               | 15...20 сек         | $435 \text{ кгс/см}^2$      |

Результаты показывают хорошую удобоукладываемость бетона на сланцезольном портландцементе. Разница в прочности на сжатие  $485-435 = 50 \text{ кгс/см}^2$  надо считать обусловленной свойствами сланцезольного портландцемента.



На следующем этапе уменьшили расход воды в бетонной смеси на сланцезольном портландцементе для получения равной подвижности (15...20 сек) с бетонной смесью на портландцементе. Водоцементное отношение уменьшилось таким образом до 0,44, при том же расходе цемента.

При этом бетон на сланцезольном портландцементе достиг средней прочности  $560 \text{ кгс/см}^2$ . Разница в прочности на сжатие  $560 - 485 = 75 \text{ кгс/см}^2$  возникла под влиянием уменьшения расхода воды на 21 литр. Изменение расхода воды на 1 л изменяет прочность бетона на сжатие на  $3,6 \text{ кгс/см}^2$ . Принимая общую разницу для бетонов с разными цементами  $560 - 435 = 125 \text{ кгс/см}^2$  за 100 %, можно сделать теоретический вывод, что разницу в прочности образовали обстоятельства, обусловленные водопотребностью - 60 % и особенностями цемента - 40 %.

На следующем этапе добились для обоих видов бетона равной прочности на сжатие - за основу была принята средняя прочность на сжатие бетона  $435 \text{ кгс/см}^2$  (при жесткости 15...20 сек). Для этого пришлось уменьшить в бетонных смесях расход сланцезольного портландцемента на  $70 \text{ кг/м}^3$ . Расход цемента стал  $280 \text{ кг на } 1 \text{ м}^3$  ( $\text{В/Ц} = 0,55$ ). При этом средняя прочность бетона составила  $440 \text{ кгс/см}^2$ . Итак, изменение расхода цемента в бетоне на 1 кг изменяет прочность на сжатие бетона на  $1,7 \text{ кгс/см}^2$ , т.е. приблизительно на  $2 \text{ кгс/см}^2$ , при этом разница в расходе воды в 21 л по сравнению с бетонами на портландцементе, конечно, осталась прежней.

Из представленных данных и всего хода мыслей следует наличие разницы в коэффициентах "К" и "в" в формуле прочности бетона (2) при использовании сланцезольного портландцемента в бетонах по сравнению с обыкновенным портландцементом.

Для установления формулы прочности бетона при использовании сланцезольного портландцемента и портландцемента была найдена связь между величинами  $R_s/R_c$  и  $\text{Ц/В}$  с помощью приемов математической статистики [6,7]. Предварительная графическая обработка результатов испытаний бетона показала, что между  $R_s/R_c$  и  $\text{Ц/В}$  существует связь, близкая к прямолинейной, причем при больших  $\text{Ц/В}$  ( $> 2,5...2,7$ ) эта связь переходит на круговую криволинейную часть.



## Сводные данные зависимости бетона от активности цемента

| Вид цемента                            | Ц/В<br>"х"    | Уравнение зависимости<br>$y = \dots$  | Коэффициент корреляции<br>$r$ | Квадратическое отклонение | Колебание<br>коэф. вариации<br>различн.<br>Ц/В | Число<br>испытаний | Тип связи     |
|----------------------------------------|---------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|--------------------|---------------|
| Сланцезоль-<br>ный порт-<br>ландцемент | 1,0...<br>3,5 | $0,537x - 0,095$                      | 0,836                         | 0,169                     | -                                              | 71                 | прямолинейный |
|                                        | 1,0...<br>2,7 | $0,608x - 0,209$                      | 0,977                         | 0,0779                    | 6,9...13,0%                                    | 48                 | прямолинейный |
|                                        | 2,7...<br>3,5 | $0,224x + 0,828$                      | 0,8399                        | 0,036                     | -                                              | 23                 | прямолинейный |
|                                        |               | $0,258x - 0,272(x-\bar{x})^2 + 0,743$ | 0,874                         | 0,0332                    | -                                              |                    | криволинейный |
| Портланд-<br>цемент                    | 1,0...<br>2,7 | $0,573x - 0,241$                      | 0,944                         | 0,0834                    | 4,4...12,1%                                    | 48                 | прямолинейный |

Примечание:  $x = \frac{Ц}{В}$  и  $y = \frac{R_s}{R_u}$ .



Математическая обработка результатов испытаний по программе регрессионного анализа [5] на электронно-вычислительной машине МИНСК-22 в вычислительном центре Таллинского политехнического института дала следующие результаты (см. таблицу 2).

Из данных таблицы 2 видно, что между  $x$  и  $y$  наблюдается довольно тесная связь — коэффициенты корреляции более 0,836 (вероятность 99,9 %). При этом последние результаты более точны, если разделить исследуемую область Ц/В на две части: 1) ниже 2,5 (или 2,7) и 2) выше 2,5 (или 2,7). В первой части отмечается особенно тесная связь ( $r = 0,977$ ) между  $x$  и  $y$  — прямая. Во второй части прямолинейная связь слабеет; при криволинейной связи, хотя последняя и лучше ( $r = 0,874$ ), усложняется формула из-за второй степени " $x$ "-а. Так как сланцезольный портландцемент имеет по сравнению с портландцементом меньшую водопотребность можно считать совершенно обычным применение водоцементного отношения ниже 0,40 (т.е. Ц/В > 2,5) в высокомарочных бетонах. При этом очевидно будет целесообразно использование для выяснения Ц/В по отношению  $R_g/R_u$  графика или заранее вычисленной таблицы.

После видоизменения связей таблицы 2 к виду, более удобному для использования, формулы прочности бетона при Ц/В < 2,7 у бетона на сланцезольном портландцементе имеют следующий вид:

$$R_g = 0,61 \cdot R_u (\text{Ц/В} - 0,34), \quad (3)$$

а у бетона на портландцементе:

$$R_g = 0,575 \cdot R_u (\text{Ц/В} - 0,42). \quad (4)$$

Естественно, что приведенные формулы пригодны только для выявления первоначальной Ц/В (и расхода цемента). На этой основе следовало бы проектировать для учета разницы исходных материалов еще минимум 3 пробные смеси. Это даст уже предпосылки для получения точного состава бетона.

Использование формулы (4) для сланцезольного портландцемента не рекомендуется из-за большой неточности — коэффициенты вариации в этом случае колеблются в пределах с 15,4 до 28,5.



При испытании сланцезольного портландцемента при равной подвижности с портландцементом - 110...120 мм (В/Ц при этом 0,35) будет средней прочностью цементраствора  $535 \frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$

Если привести исходные данные в зависимость (учитывая новое отношение -  $y = R_s / R'_u$  где  $R'_u = 535 \text{ кгс/см}^2$ ), то окажется, что формула (4) портландцемента при сланцезольном портландцементе наиболее приемлема - коэффициенты вариации теперь в пределах от 5,7...13,2 %.

Вышеприведенная оценка активности (марки) цемента при равной подвижности одновременно оказывается более справедливой с точки зрения завода-производителя цемента, так как она дает ему возможность получить свою долю из экономии, получаемой при использовании сланцезольного портландцемента в бетонах. При этом выявляется положительное качество сланцезольного портландцемента - на одну марку выше по сравнению с портландцементом, который требует от производителя цемента немалых трудовых затрат. Летучая зола сланца-кукерсита является довольно эффективной частью в цементе и требует внимательного отношения к технологическому процессу.

## В ы в о д ы

1. Общие формулы прочности бетона на портландцементе не действительны для бетона на сланцезольном портландцементе, при равной активности цемента по ГОСТ 310-60. Бетоны на сланцезольном портландцементе прочнее бетонов на портландцементе, несмотря на равную активность цемента. Это объясняется влиянием добавки золы в цемент. Добавка золы сопровождается пониженной водопотребностью и большей прочностью цементного камня, т.е. структурными отличиями бетона. Формулы будут ближе к реальному положению дел (причем необходимый расход цемента сокращается на 4 %), если испытывать цементы при маркировке по ГОСТ 310-60 при равной подвижности (консистенции), в том случае, если В/Ц = 0,35 при использовании сланцезольного портландцемента. При этом марка сланцезольного портландцемента повысится на одну марку по сравнению с обыкновенным портландцементом. Послед-



нее обстоятельство, кстати, стимулирует завод-производитель цемента, давая ему возможность получить свою долю из экономии от использования сланцезольного портландцемента в бетонах.

2. При стандартном испытании цемента основные формулы бетонов при использовании цемента завода "Пунане Кунда" имеют следующий вид:

а) при  $V/C > 0,35$  (или  $> 0,40$ )

для сланцезольного портландцемента -

$$R_g = 0,61 R_c (C/V - 0,34),$$

для портландцемента -

$$R_g = 0,58 R_c (C/V - 0,42),$$

б) при  $V/C < 0,35$  (или  $< 0,40$ ), между  $R_g/R_c$  и  $C/V$  прямолинейная связь отсутствует и необходимо использовать график или вычисленную таблицу.

Использование формул возможно только для приблизительного расчета состава бетона, потому что эти формулы не учитывают прочие неравные условия, например расход цемента, консистенцию смеси, способ (эффективность) уплотнения, свойства заполнителей, и т.д. Окончательный состав бетона надо уточнить на конкретном исходном материале с помощью пробных замесов.

### Л и т е р а т у р а

1. И.М.Френкель. НИИЖБ Госстроя СССР. Основы технологии тяжелого бетона. Издат. лит. по строительству. М., 1966.

2. Ю.М. Баженов, Б.Г. Скрамтаев, П.Ф. Шубенин. Центральное правление НТО Строительной индустрии. Военно-инженерная Краснознаменная академия им. В.В. Куйбышева. Рекомендации по определению состава обычного тяжелого бетона. М., 1966.

3. А.С. Дмитриев. Расчет прочности бетона по данным испытания цемента в пластичных растворах. НИИЖБ, Технология и заводское изготовление бетонов. Госстройиздат. М., 1963.



4. А.Е. Д е с о в. Некоторые вопросы структуры прочности и деформаций бетонов. НИИЖБ. Структура, прочность и деформации бетонов. Стройиздат, М., 1966.

5. У. О п е р. Регрессионный анализ. Академия наук ЭССР. Институт кибернетики. Программы для ЭЦВМ Минск-22. Таллин.

6. И.Ф. П е т е р с е н. Планирование экспериментов (на эст. языке), Изд. "Валгус", Таллин, 1966.

7. Н.В. С м и р н о в, И.В. Д у н и н - Б а р к о в - с к и й. Краткий курс математической статистики для технических приложений. Физматгиз, М., 1959.

V.Kikas, G.Kiivet, A.Hain

The Activity of Oil Shale Ash Portland Cement and the  
Strength of Concrete in their Mutual Connection

S u m m a r y

The article deals with the problems connected with the normal testing of cement and the estimation of the strength of concrete according to the activity of cement. Concretes with different water - cement ratio and additional cement at several workability were produced. On equal terms of workability, the mathematical working of the results of numerous experiments proved the activity of shale ash portland cement to be one grade higher than that of portland cement. In that case the strength of concrete might be estimated according to the general formulas of portland cement. The higher strength of shale ash portland cement was obtained due to the smaller water requirement and the specific peculiarity of cement. Projecting the compositions of shale ash portland cement and portland cement concretes in case of standard activity, it is suitable to use different formulas proceeding from  $R_{\text{concrete}} = f(R_{\text{cement mortar}}; \text{CEMENT : WATER})$ .







УДК 666.944.21.:666.9.015.4.:54.001.5

В.Х. Кикас, Х.Я. Рейспере, М.Х. Эверт

О ХОДЕ ГИДРАТАЦИИ ГИПСОВОГО АНГИДРИТА ПРИ  
ТВЕРДЕНИИ ТЕСТА ИЗ МЕЛЬЧАЙШЕЙ ФРАКЦИИ СЛАНЦЕВОЙ  
ЗОЛЫ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Как известно, главную и основную часть из всех сернистых соединений в сланцевой золе составляет безводный сульфат кальция (ангидрит), образовавшийся при сжигании горючего сланца по уравнению:  $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_4$ . В зависимости от сравнительно высокой температуры образования (около  $800^\circ\text{C}$ ) — свойства такого ангидрита до некоторой степени отличаются от свойств природного ангидрита, а также ангидрита, полученного при более низких температурах.

На основании опытов, произведенных в НИ лаборатории строительных материалов ТПИ установлено, что растворимость гипсового ангидрита сильно зависит от температуры образования. Растворимость ангидрита, прокаленного, например, при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов понижается примерно до 20 % от первоначальной при взбалтывании в дистиллированной воде в продолжение 1,5 часов.

Можно предположить, что ангидрит, содержащийся в сланцевой золе, по своей растворимости и способности гидратации значительно уступает природному ангидриту. Точное определение растворимости ангидрита, содержащегося в золе, затруднительно ввиду побочных реакций, протекающих в процессе растворения, одним из которых является связывание гипса в нерастворимые гидросульфоалюминаты кальция. При твердении сланцевозольных вяжущих, таким образом, происходит постоянное растворение ангидрита и переход в двуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с одной стороны, а с другой стороны идет процесс связывания гипса в новообразования.



Так как количество воды, применяемой для затворения, обычно не превышает 50 % веса золы, то следует считать, что содержание гипса в насыщенном (или даже пересыщенном) растворе жидкой фазы в процентном выражении по отношению к количеству исходной золы — не превышает 0,1 %. Это предположение справедливо, конечно, только в случае сульфата кальция.

Следовательно основная часть всех сульфатных соединений, содержащихся в твердеющей сланцевой золе, находится в твердом состоянии, т.е. в виде твердых ангидрита, двухводного гипса и гидросульфатоалюмината Са.

Возникает вопрос о количественном соотношении этих соединений в твердеющем вяжущем и как происходит изменение данных соотношений во времени, т.е. какова кинетика гидратации ангидрита. В целях нахождения ответа на эти вопросы приходилось пользоваться параллельно различными методами анализа, каковыми были: определение содержания несвязанного гипса по методу Гудович [1,2], методы рентгеноструктурного анализа, а также гликольный метод, разработанный Раудоя [3] для определения связанного в этtringит гипса.

Ниже приводятся соответствующие данные опытов, проведенных с мельчайшей фракцией летучей золы, электрофильтровой золой Е от 3.09.69, из которой были изготовлены образцы теста с водовязущим отношением В/Ц = 0,40. Была использована зола разной тонкости: натуральная зола и размолотая до удельной поверхности 2500, 4000; 4500 и 5000 см<sup>2</sup>/г (по Товарову). В определенные сроки твердения образцы были измельчены и несвязанная вода удалена абсолютным спиртом и эфиром для прекращения дальнейшего процесса гидратации. Подготовленные таким образом пробы были затем подвергнуты исследованиям по химическому и рентгенографическому методам анализа.

#### 1. Определение содержания несвязанного гипса по методу Гудович

Для определения несвязанного гипса из измельченной пробы была взята навеска в количестве 0,500 г, которая взбалтывалась с 50 мл раствора Гудович (50 мг СаSO<sub>4</sub> в



1 л насыщенного раствора извести) в течение 1,5 ч. Соответствующие данные приведены в нижеследующей таблице.

Т а б л и ц а I

Содержание несвязанного гипса в образцах из мельчайшей фракции летучей золы (тесто В/Ц = 0,40), твердевших при нормальных условиях

| Наименование<br>(тонкость)<br>зола            | Содержание $\text{CaSO}_4$ в %, в возрасте (в днях) |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                               | 1                                                   | 2    | 3    | 6    | 7    | 10   | 14   | 21   | 28   |
| Натуральная зола                              | 6,55                                                | 7,68 | 7,70 | 7,56 | 7,71 | 7,27 | 6,68 | 5,47 | 5,06 |
| Молотая до уд. пл. 3500                       | 6,61                                                | 7,95 | 7,79 | 7,68 | 7,76 | 7,41 | 6,41 | 5,45 | 5,25 |
| — 4000                                        | 7,48                                                | 8,35 | 8,25 | 7,80 | 7,85 | 7,11 | 6,80 | 5,05 | 5,66 |
| — 4500                                        | 7,80                                                | 8,39 | 8,19 | 7,45 | 7,41 | 6,60 | 5,92 | 5,63 | 4,12 |
| — 5000                                        | 7,78                                                | 8,15 | 8,05 | 7,20 | 7,27 | 6,62 | 6,18 | 5,34 | 4,42 |
| Среднее                                       | 7,24                                                | 8,10 | 8,19 | 7,50 | 7,60 | 7,00 | 6,40 | 5,39 | 4,90 |
| В пересчете на прока-<br>ленное ве-<br>щество | 8,13                                                | 9,36 | 9,63 | 8,97 | 9,09 | 8,42 | 7,76 | 6,70 | 6,12 |

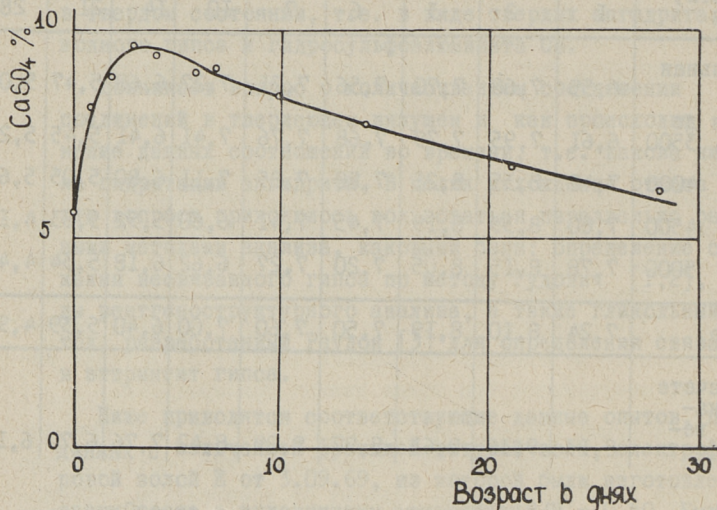
П р и м е ч а н и е: Потери при прокаливании ( $950^\circ$ ) составляли: у исходной золы 4,4 %, у твердевших зол (в среднем) в возрасте 1 д. — 11,1 %, 2 д. — 13,5 %, 3 д. — 14,9 %, 6 д. — 16,3 %, 7 д. — 16,4 %, 10 д. — 17,0 %, 14 д. — 17,7 %, 21 д. — 19,5 %, 28 д. — 20,0 %.

Как видно из таблицы I и фигуры I — до трехдневного возраста происходит увеличение количества несвязанного гипса в твердеющем тесте, причиной которого очевидно является содержание труднорастворимого ангидрита в золе, лишь частично переходящего в раствор при взбалтывании образца по методу Гудович.

Из приведенных данных также следует, что отличия, обусловленные тонкостью помола применяемой золы не особенно велики; можно лишь отметить некоторое более интенсивное раство-



рение ангидрита в начальный период твердения и более интенсивное связывание гипса в гидросульфоалюминаты в более поздние сроки у тонких зол по сравнению с более крупными. Необходимо вспомнить, что данные, полученные по методу Гудович, кажущиеся и не соответствуют истинному содержанию несвязанного гипса в образцах: кроме неполного растворения ангидрита при взбалтывании происходит еще некоторое связывание гипса в сульфоалюминаты под действием активного глинозема, содержащегося в вяжущих. Дополнительное связывание гипса при взбалтывании является мерой активности  $Al_2O_3$ .



Фиг. 1. Содержание несвязанного гипса в тесте из мельчайшей фракции летучей золы, твердевшей при нормальных условиях (по Гудович).

## 2. Определение содержания ангидрита в твердеющем образце рентгенографическим путем

Определение содержания ангидрита —  $CaSO_4$  анг. — в твердеющем тесте производилось рентгенографическим путем измерением высоты соответствующих пиков в мм и их изменения во времени. Содержание  $CaSO_4$  в исходной золе равнялось 17,7% а в пересчете на прокаленное вещество 18,5% (потери при



прокаливании 4,42%). Соответствующие данные приводятся в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Высота рентгенографического эффекта  $d - 3,50$  в мм  
и его изменение при твердении образца в нормальных  
условиях

| Наименование<br>(тонкость)<br>зола | Высота пика в мм, возрасте (в днях) |    |    |    |   |    |    |    |    |
|------------------------------------|-------------------------------------|----|----|----|---|----|----|----|----|
|                                    | I                                   | 2  | 3  | 6  | 7 | 10 | 14 | 21 | 28 |
| Натуральная зола                   | 70                                  | 44 | 36 | 16 | 4 | 11 | 4  | 3  | 2  |
| Молотая до уд. пов. 3500           | 59                                  | 35 | 23 | 20 | 2 | 6  | 3  | 0  | -  |
| " 4000                             | 35                                  | 23 | 15 | 7  | 0 | 3  | 1  | 1  | 0  |
| " 4500                             | 32                                  | 18 | 13 | 8  | 1 | 4  | 4  | 0  | 0  |
| " 5000                             | 39                                  | 18 | 10 | 5  | 1 | 1  | 0  | 0  | 3  |

Как следует из приведенных данных, при увеличении тонкости зола происходит ускорение процесса растворения ангидрита, что особенно заметно в начальный период твердения. В возрасте 7 дней количество нерастворенного ангидрита у всех образцов почти одинаковое. В возрасте 28 дней содержание  $\text{CaSO}_4$  анг. минимальное и доходит до пределов чувствительности рентгеновского метода. Чувствительность рентгеновского метода определения находится в пределах примерно  $\pm 1\%$  ангидрита (согласно специальным исследованиям). Далее приводятся ориентировочные данные о процентном содержании ангидрита в твердеющем образце учитывая, что в исходной, негидратированной золе по данным рентгенографического анализа высота соответствующего пика 101 мм, которым соответствуют 17,7 %  $\text{CaSO}_4$  анг. по данным химического анализа. Из пропорции вычисляются остальные величины.

Некоторые колебания в представленных данных объясняются вообще характером рентгенографического количественного анализа — кроме концентрации на высоту пиков влияют также величина и чистота кристаллов исследуемого соединения, коэффици-



ент поглощения среды и т.д. . Устранение таких недостатков даже при применении эталонов почти невозможно. Зато средние показатели довольно устойчивы и с достаточной достоверностью отражают фактическое количество соответствующих соединений в образце.

Т а б л и ц а 3

Содержание  $\text{CaSO}_4$  анг. в твердеющих образцах в процентах согласно данным таблицы 2

| Наименование<br>(тонкость)<br>зола  | Содержание $\text{CaSO}_4$ в %, в возрасте<br>(в днях ) |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                     | 1                                                       | 2   | 3   | 6   | 10  | 14  | 21  | 28  |
| Натуральная зола                    | 12,4                                                    | 7,8 | 6,4 | 2,8 | 1,9 | 0,7 | 0,5 | 0,3 |
| Молотая зола до уд. п.              |                                                         |     |     |     |     |     |     |     |
| 3500                                | 10,4                                                    | 6,2 | 4,1 | 3,5 | 1,1 | 0,5 | 0,0 | —   |
| "    4000                           | 6,2                                                     | 4,1 | 2,7 | 1,2 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,0 |
| "    4500                           | 5,7                                                     | 3,2 | 2,3 | 1,4 | 0,7 | 0,7 | 0,0 | 0,0 |
| "    5000                           | 6,9                                                     | 3,2 | 1,8 | 0,9 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | —   |
| Среднее                             | 8,3                                                     | 4,9 | 2,5 | 2,0 | 0,9 | 0,4 | 0,1 | 0,0 |
| В пересчете на прокаленное вещество | 9,3                                                     | 5,7 | 2,9 | 2,4 | 1,1 | 0,5 | 0,1 | 0,0 |

### 3. Определение содержания двуводного гипса — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — рентгенографическим путем.

#### Оценка полученных результатов

Были измерены высоты соответствующих рентгенографических эффектов ( пиков) в мм и их изменение в ходе твердения исследуемых образцов. Полученные данные приведены в таблице 4.



Т а б л и ц а 4

Высота рентгенографических пиков двухводного гипса  
d - 7,63 в мм и их изменение при твердении  
вяжущего в нормальных условиях

| Наименование<br>(тонкость)<br>зола  | Высота пика $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мм, в возрасте<br>(в днях) |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                     | I                                                                                  | 2   | 3   | 6   | 7   | 10  | 14  | 21  | 28  |
| Натуральная зола                    | 36                                                                                 | 33  | 35  | 30  | 33  | 36  | 27  | 18  | 14  |
| Молотая до уд. пов. 3500            | 25                                                                                 | 44  | 39  | 30  | 26  | 26  | 23  | 20  | 14  |
| " 4000                              | 27                                                                                 | 35  | 42  | 29  | 17  | 33  | 20  | 17  | 11  |
| " 4500                              | 24                                                                                 | 37  | 25  | 32  | 16  | 27  | 20  | 14  | 10  |
| " 5000                              | 31                                                                                 | 36  | 24  | 28  | 15  | 27  | 18  | 10  | 11  |
| Среднее                             | 28                                                                                 | 37  | 33  | 30  | 22  | 30  | 22  | 16  | 12  |
| В пересчете на прокаленное вещество | 30                                                                                 | 43  | 39  | 36  | 26  | 36  | 27  | 20  | 15  |
| В процентах                         | 5,0                                                                                | 7,2 | 6,5 | 6,0 | 4,3 | 6,0 | 4,5 | 3,3 | 2,5 |

Ввиду значительных колебаний, свойственных рентгенографическим определениям были вычислены средние высоты пиков в пересчете на прокаленное вещество, а также даны ориентировочные данные о процентном содержании двухводного гипса принимая 6 мм высоты за 1 %  $\text{CaSO}_4$  (по специальным исследованиям).

Как видно из приведенных выше данных, до двухдневного возраста (в среднем) скорость растворения ангидрита превышает скорость связывания гипса, в промежутке времени от 2 до 10 дней практически отмечается равновесие между скоростями этих двух процессов.

Так как основное количество ангидрита растворится в течение первых 10...14 дней, то после этого срока происходит главным образом связывание гипса, в результате чего уменьшается пик  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



При определении содержания двуводного гипса, таким образом, были использованы два различных по существу метода: химический ( по методу Гудович ) и рентгенографический.

1. Содержание несвязанного гипса, установленное по методу Гудович. Это величина представляет собой, по всей вероятности, сумму следующих компонентов:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в твердой фазе) +  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в жидкой фазе) +  $\text{CaSO}_4$  анг.х х 0,30 (так как при взбалтывании растворяется в среднем примерно 30 % ангидрита, что установлено специальными исследованиями) +  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( и другие растворимые сульфаты ) -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (связанный при взбалтывании).

Одним словом - по методу Гудович определяется в основном общее количество растворимых сульфатов в пересчете на  $\text{SO}_3$ .

2.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  определенный рентгенографическим путем представляет собой исключительно двуводный гипс в твердой фазе (в кристаллическом виде).

Сопоставляя данные, полученные двумя различными способами, получаем:

| в возрасте (в днях) |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                     | I   | 2   | 3   | 6   | 7   | 10  | 14  | 21  | 28  |
| По Гудович          | 8,1 | 9,4 | 9,6 | 9,0 | 9,1 | 8,4 | 7,7 | 6,7 | 6,1 |
| По Рентгену         | 5,0 | 7,2 | 6,5 | 6,0 | 4,3 | 6,0 | 4,5 | 3,3 | 2,5 |
| Разница             | 3,1 | 2,2 | 3,1 | 3,0 | 4,8 | 2,4 | 3,2 | 3,4 | 3,6 |

Вводя поправки в результаты по Гудович из-за растворимости ангидрита (30 %) при взбалтывании, получаем соответственно:

| в возрасте (в днях) |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                     | I   | 2   | 3   | 6   | 7   | 10  | 14  | 21  | 28  |
| По Гудович          | 5,3 | 7,7 | 8,7 | 8,3 | 8,5 | 8,1 | 7,5 | 6,7 | 6,1 |
| По Рентгену         | 5,0 | 7,2 | 6,5 | 6,0 | 4,3 | 6,0 | 4,5 | 3,3 | 2,5 |
| Разница             | 0,3 | 0,5 | 2,2 | 2,3 | 4,2 | 2,1 | 3,0 | 3,4 | 3,6 |



Обнаруживается некоторое прогрессирующее расхождение между показателями, полученными по методу Гудович и по рентгенографическому методу. Разница эта обусловлена следующими компонентами: двухводный гипс в жидкой фазе + сульфат калия и другие растворимые сульфаты - гипс, связанный при взбалтывании. На 28-ой день твердения эта разница составляет 3,6 % в пересчете на  $\text{CaSO}_4$ .

Принимая во внимание, что в процессе растворения при взбалтывании происходит связывание некоторого дополнительного количества гипса, можно предположить, что после 28-ми дневного твердения сумма: двухводный гипс в жидкой фазе + сульфат калия и другие растворимые сульфаты составляет около 3...4 % в пересчете на  $\text{CaSO}_4$ .

Но так как в жидкой фазе концентрация двухводного гипса не может превышать 0,1 %, по отношению к общему количеству золы, то остается лишь единственная возможность, что указанная выше разница в данных, полученных по двум различным методам зависит от количества  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и других растворимых сульфатов. Это значит, что в процессе твердения можно предположить образование значительных количеств сульфата калия в результате обменных реакций между растворимыми щелочами и гипсовыми соединениями золы. Данная проблема, конечно, требует дополнительных исследований и уточнений с применением дифференциальных методов анализа для установления катионных связей с общим количеством растворимой трехокиси серы.

#### 4. Определение содержания этtringита рентгенографическим путем. Оценка полученных результатов

Рентгенографическим путем была определена высота соответствующих пиков в миллиметрах. Данные представлены в таблице 5.

Зная содержание несвязанного гипса в возрасте 28 дней (по методу Гудович) находим количество связанного гипса к этому сроку, в пересчете на прокаленное вещество:  $18,5 - 6,1 = 12,4$  %, где:

18,5 - содержание гипса в исходной золе, в пересчете на прокаленное вещество,



6, I - содержание несвязанного гипса к сроку 28 дней,  
в пересчете на прокаленное вещество.

Т а б л и ц а 5

Высота рентгенографических эффектов этtringита  
d -9,83 в мм и их изменение в ходе твердения  
вяжущего при нормальных условиях

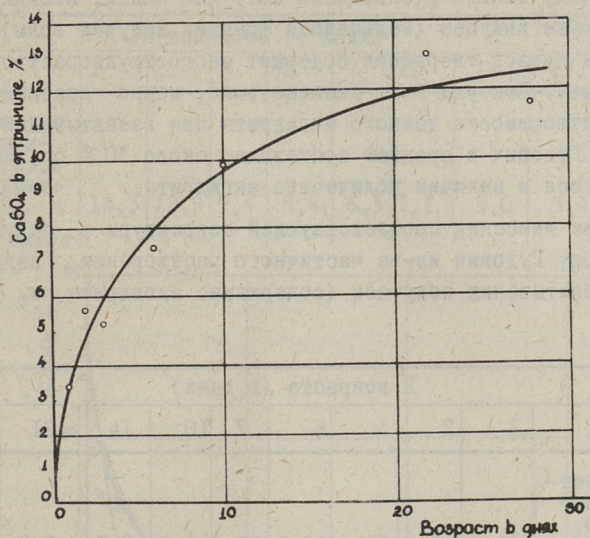
| Наименование (тонкость золь)        | Высота пика в мм, в возрасте (в днях) |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-------------------------------------|---------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                                     | I                                     | 2  | 3  | 6  | 7  | 10 | 14 | 21 | 28 |
| Натуральная зола                    | 20                                    | 21 | 25 | 27 | 17 | 39 | 30 | 42 | 41 |
| Молотая до уд. пов. 3500            | 12                                    | 20 | 20 | 39 | 23 | 26 | 24 | 54 | 36 |
| " 4000                              | 14                                    | 23 | 26 | 29 | 18 | 45 | 33 | 65 | 52 |
| " 4500                              | 11                                    | 25 | 21 | 28 | 23 | 48 | 38 | 41 | 50 |
| " 5000                              | 16                                    | 30 | 17 | 32 | 18 | 46 | 30 | 37 | 53 |
| Среднее                             | 15                                    | 24 | 22 | 31 | 20 | 41 | 31 | 52 | 46 |
| В пересчете на прокаленное вещество | 17                                    | 28 | 26 | 37 | 24 | 49 | 38 | 65 | 58 |

На основе скорректированной кривой, построенной по рентгенографическим пикам этtringита, определяем графически количество гипса связанного в этtringите к каждому наблюдаемому сроку твердения:

| В возрасте (в днях)                |     |     |     |     |     |     |      |      |      |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
|                                    | I   | 2   | 3   | 6   | 7   | 10  | 14   | 21   | 28   |
| CaSO <sub>4</sub> в этtringите в % | 3,5 | 5,2 | 6,0 | 8,3 | 8,7 | 9,9 | 11,1 | 11,8 | 12,4 |

Количество несвязанного гипса равняется соответственно:  
исходный гипс - связанный гипс = несвязанный гипс.





Фиг. 2. Величина рентгенографического эффекта эттрингита (в %  $\text{CaSO}_4$ ) и его изменение в процессе твердения.

В возрасте (в днях)

|                                   | 1    | 2    | 3    | 6    | 7   | 10  | 14  | 21  | 28  |
|-----------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Количество несвязанного гипса в % | 15,0 | 13,3 | 12,5 | 10,2 | 9,8 | 8,6 | 7,4 | 6,7 | 6,1 |

При сравнении приведенных выше данных с данными, полученными по методу Гудович, увидим, что они сильно расходятся. По данным таблицы I содержание несвязанного гипса по методу Гудович:

В возрасте (в днях)

|                                                 | 1   | 2   | 3   | 6   | 7   | 10  | 14  | 21  | 28  |
|-------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Содержание несвязанного гипса по методу Гудович | 8,1 | 9,4 | 9,6 | 9,0 | 9,1 | 8,4 | 7,7 | 6,7 | 6,1 |



Причину такого расхождения нетрудно найти, поскольку твердеющее вяжущее (мельчайшая фракция летучей золы) в начальный период твердения содержит много труднорастворимого ангидрита. Как уже было сказано выше, можно предположить, что растворимость данного ангидрита при взбалтывании по методу Гудович в среднем составляет около 30 % от всего имеющегося в наличии количества ангидрита.

После внесения соответствующей корректуры в результаты по методу Гудович из-за частичного растворения ангидрита при взбалтывании получаем (содержание ангидрита см. таблица 3):

| В возрасте (в днях)                                            |      |      |      |      |      |     |     |     |     |
|----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
|                                                                | I    | 2    | 3    | 6    | 7    | 10  | 14  | 21  | 28  |
| Количество несвязанного гипса по методу Гудович (исправленное) | 14,6 | 13,4 | 11,6 | 10,7 | 10,5 | 9,2 | 8,1 | 6,8 | 6,1 |
| По рентг. эффекту этtringита было получено                     | 15,0 | 13,3 | 12,5 | 10,2 | 9,8  | 8,6 | 7,4 | 6,7 | 6,1 |

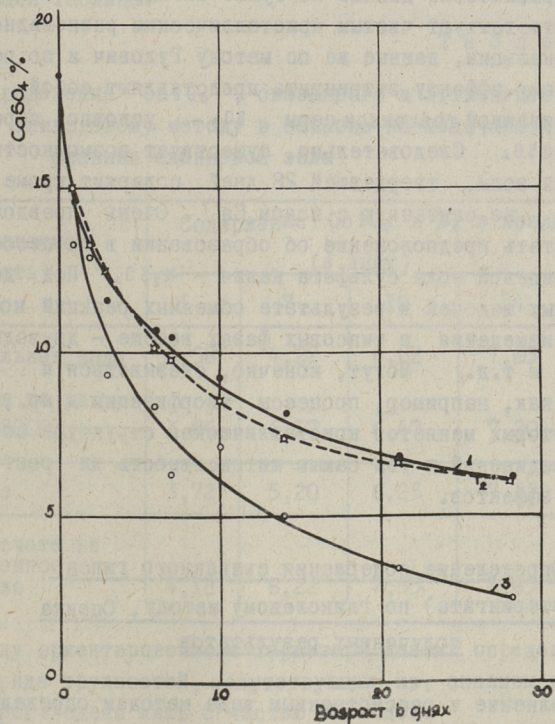
Из сопоставления данных видно, что соответствие между показателями удовлетворительное и является доказательством правильности введения поправок в результаты по методу Гудович из-за растворимости ангидрита в размере 30 %.

Увидим также, что эта поправка особо существенна в начальный период твердения, составляя в односуточном возрасте в среднем 6,5 %  $\text{CaSO}_4$ ; после месячного твердения, когда ангидрит отсутствует, поправок нет.

Вычислить количество несвязанного гипса можно еще по рентгенографическим данным о содержании ангидрита (таблица 3) и двуводного гипса (таблица 4). Количество несвязанного гипса должно равняться их сумме:



| В возрасте (в днях)                                                      |      |      |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------------------------------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                                                          | I    | 2    | 3   | 6   | 7   | 10  | 14  | 21  | 28  |
| Количество несвязанного гипса (ангидрит + $\text{CaSO}_4$ в двув. гипсе) | 14,3 | 12,9 | 9,4 | 8,4 | 6,3 | 7,1 | 5,0 | 3,4 | 2,5 |



Фиг. 13. Содержание несвязанного гипса:

- 1) по методу Гудович (исправленное),
- 2) по рентгенографическому пику эттрингита,
- 3) по рентгенографическим пикам ангидрита и двухводного гипса.

Данные по содержанию несвязанного гипса получены, таким образом, по трем различными способами. Данные по двум первым способом хорошо согласуются между собой, по третьему же -



из суммы ангидрита и двуводного гипса - в течение одномосячного твердения быстрее уменьшаются по сравнению с данными по двум первым способам. Для иллюстрации сказанного служит фиг. 3.

Как уже было отмечено, такое расхождение в результатах, полученных по различным методам, вполне возможно, так как рентгенографические данные по сумме ангидрита и двуводного гипса соответствуют чистым кристаллическим разновидностям сульфата кальция, данные же по методу Гудович и по рентгенографическому эффекту этtringита представляют собой количество несвязанной трехокиси серы  $SO_3$ , условно пересчитанной на  $CaSO_4$ . Следовательно, существует возможность, что образец из золы, твердевшей 28 дней, содержит кроме  $CaSO_4$  св еще  $SO_3$ , не связанную с ионом  $Ca^{++}$ . Очень правдоподобным можно считать предположение об образовании в процессе твердения сланцевой золы сульфата калия -  $K_2SO_4$ . Под действием растворимых щелочей в результате обменных реакций могут происходить изменения в гипсовых фазах вообще - двуводный гипс, этtringит и т.д. Могут, конечно, сказываться и другие причины, как, например, процессы аморфизации и пр., под действием которых меняется кристаллическая структура соответствующих соединений и тем самым интенсивность их рентгенографических эффектов.

#### 5. Определение содержания связанного гипса (этtringита) по гликолевому методу. Оценка полученных результатов

В дополнение к рассмотренным выше методам определения содержания связанного гипса (то есть взбалтывание исследуемого образца по методу Гудович в водном растворе гипса, насыщенном известью, рентгенографическое определение содержания ангидрита и двуводного гипса и рентгенографическое определение содержания этtringита) производилось еще определение содержания связанного в этtringите гипса по гликолевому методу, разработанному Раудоя [3].

Указанный метод основывается на предположении, что под действием этилен-гликоля разрушается лишь этtringит, сопровождаемый процессом растворения образовавшегося сульфата



кальция, в то же время, как ангидрит и другие сульфосолюминатные фазы в данных условиях практически не реагируют.

В случае, если из теста были предварительно удалены двуводный гипс и другие растворимые сульфаты взбалтыванием в растворе Гудович, в оставшемся остатке возможно определить количество  $\text{CaSO}_4$ , связанного в этtringит.

Полученные таким образом данные представлены в ниже-следующей таблице.

Т а б л и ц а 6

Определение  $\text{CaSO}_4$ , связанного в этtringите, по гликолевому методу в образце из мельчайшей фракции сланцевой золы

| Наименование<br>(тонкость)<br>зола        | Содержание $\text{CaSO}_4$ в %, в возрасте<br>(в днях) |      |      |      |      |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|
|                                           | I                                                      | 7    | 10   | 14   | 28   |
| Натуральная зола                          | 3,58                                                   | 4,22 | 6,02 | 7,03 | 6,44 |
| Молотая до уд.<br>пов. 5000               | 3,86                                                   | 6,17 | 6,47 | 7,20 | 7,28 |
| Среднее                                   | 3,72                                                   | 5,20 | 6,25 | 7,12 | 6,86 |
| В пересчете на<br>прокаленное<br>вещество | 4,18                                                   | 6,22 | 7,53 | 8,65 | 8,59 |

Ввиду ориентировочного характера данных определений, а также ряда трудностей, сопутствующих им, анализы гликолем были произведены лишь с частью образцов.

Так как для определения количества гипса, растворенного в гликоле применялся чувствительный нефелометрический метод [4], отпадала необходимость разбавления гликоля этиловым спиртом перед фильтрацией. Не производилось также дополнительное взбалтывание остатков после фильтрации по методу Гудович, требуемое для растворения выпавшего частично при разбавлении спиртом гипса.



Нужно отметить, что при предварительном взбалтывании пробы в целях удаления двуводного гипса и других растворимых в известково-гипсовом растворе сульфатов может иметь место связывание некоторого добавочного гипса активным глиноземом исследуемого образца.

Сопоставляя данные, полученные по гликолевому методу с данными рентгенографического анализа, обнаруживается значительный разрыв между ними:

| В возрасте (в днях)                     |     |     |     |     |     |     |      |      |      |
|-----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
|                                         | I   | 2   | 3   | 6   | 7   | 10  | 14   | 21   | 28   |
| Количество $\text{CaSO}_4$ в этрингите: |     |     |     |     |     |     |      |      |      |
| а) по гл. методу                        | 4,2 | -   | -   | -   | 6,2 | 7,5 | 8,6  | -    | 8,6  |
| б) по рг. эффекту этрингита             | 3,5 | 5,2 | 6,0 | 8,3 | 8,7 | 9,9 | 11,1 | 11,8 | 12,4 |

Чтобы выяснить причину таких расхождений, производилось дополнительное взбалтывание остатков после фильтрации гликолевого раствора по методу Гудович, при котором было найдено, что количество  $\text{CaSO}_4$ , растворимого при дополнительном взбалтывании, незначительное и составляет в среднем лишь 0,1 %  $\text{CaSO}_4$ .

Следует, таким образом, считать оправданным отказ от дополнительного взбалтывания при применении указанных видоизменений в методике.

Для установления содержания всего остаточного гипса в остатках после обработки гликолем, производилось их растворение в соляной кислоте. Найденное в остатках количество всего остаточного гипса оказалось следующим:

| В возрасте (в днях) |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|
|                     | 7    | 10   | 14   | 28   |
| Тесто из:           |      |      |      |      |
| а) натуральной золы | 1,38 | 2,24 | 2,40 | 3,37 |



| В возрасте (в днях)                 |      |      |      |      |
|-------------------------------------|------|------|------|------|
|                                     | 7    | 10   | 14   | 28   |
| б) молотой до уд.п. 5000 зола       | 1,67 | 1,84 | 1,98 | 2,64 |
| Среднее                             | 1,53 | 2,04 | 2,19 | 3,00 |
| В пересчете на прокаленное вещество | 1,83 | 2,46 | 2,66 | 3,75 |

Прибавляя указанное количество  $\text{CaSO}_4$  к содержащемуся в гликолевом растворе и сравнивая их с данными, полученными по рентгенографическому эффекту этtringита, находим:

| В возрасте (в днях)                                                   |     |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|------|------|------|------|
|                                                                       | 7   | 10   | 14   | 21   | 28   |
| а) Суммарное количество $\text{CaSO}_4$ в гликоле + в соляной кислоте | 8,0 | 10,0 | 11,3 | -    | 12,3 |
| б) количество $\text{CaSO}_4$ в этtringите по рентгеновскому методу   | 8,7 | 9,9  | 11,1 | 11,8 | 12,4 |

Хотя опыты проводились не со всеми образцами и не во все сроки, все же можно видеть, что совпадение почти полное.

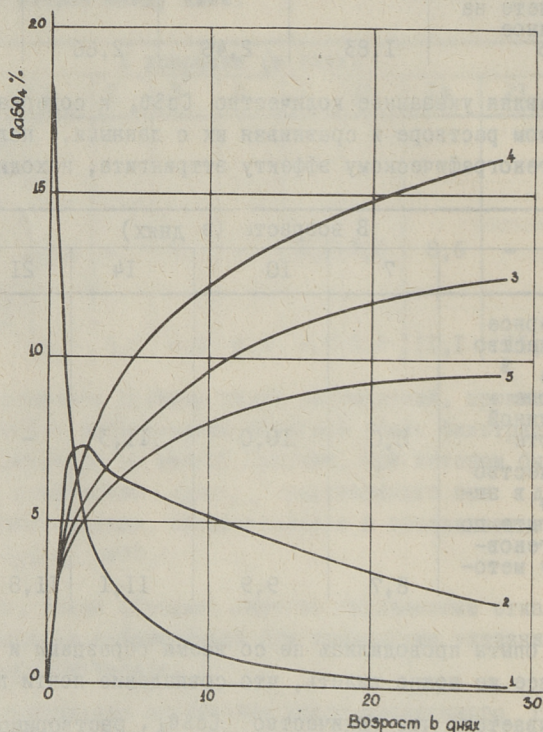
Оказывается, что количество  $\text{CaSO}_4$ , растворимое в гликоле при данных условиях (механическое взбалтывание в течение 1,5 час. навески тонко-измельченной пробы в количестве 0,2...0,5 г в 50 мл гликоля) значительно ниже количества, полученного по рентгенографическому эффекту этtringита в согласии с данными по методу Гудович.

Выясняется также, что растворимая в соляной кислоте часть пробы (нерастворимая в гликоле) больше при более крупных зернистых золах и при более дальних сроках твердения.



Чтобы дать окончательный ответ на такие противоречия, необходимо произвести проверку полноты растворения и разложения этtringита при взбалтывании гликолем с указанной продолжительностью взбалтывания.

Допускается возможность, что при данных условиях обработки не происходит количественного растворения гипса, содержащегося в этtringите, и полученные значения ниже действительных.



Фиг. 4. Гидратация и связывание гипса при твердении теста из мельчайшей фракции летучей золы в нормальных условиях:  
 1) ангидрит по рентгену,  
 2) двуводный гипс по рентгену,  
 3) связанный гипс по Гудович (исправленное),  
 4) связанный гипс, вычисленный по данным рентгенографических эффектов ангидрита и двуводного гипса,  
 5) связанный гипс по гликолевому методу.



Для более наглядного представления установленных в настоящей работе закономерностей все главные показатели приведены на фигуре 4 в несколько схематизированном виде.

### Выводы

Были рассмотрены и обсуждены вопросы фазового распределения сульфата кальция в ходе твердения теста из мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита. Для проведения опытов были использованы разные методы анализа — химические и рентгенографические.

При сопоставлении полученных результатов установлено, что в процессе твердения образцов из теста мельчайшей фракции летучей золы в нормальных условиях происходит гидратация содержащегося в ней ангидрита с образованием двуводного гипса. Образовавшийся двуводный гипс связывается в новообразования, из которых в ходе 28 дневного твердения главным является трехсульфатная форма гидросульфатоалюмината кальция — эттрингит.

Встречаются некоторые расхождения при оценке количества и характера связанного гипса, в частности, по отношению к образованию щелочных сульфатов, а также твердых растворов с участием гидросульфатоалюминатов кальция (X-фаза).

Указано на необходимость в дальнейших исследованиях процессов твердения в течение более длительного времени и при других условиях.

### Литература

1. Л.А. Гудович. Установление оптимального и предельного содержания ангидрита в портландцементе. "Цемент", № 3, 16-21, 1950.

2. Ю. М. Бутт. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. М., 91-92, 1953.

3. Х.Т. Раудоя, Э.Г. Оямаа. Об определении гидросульфатоалюмината кальция в гидратированных вяжущих веществах. Исследования по строительству УИ, Таллин, 87-96, 1966.

4. Х.Я. Рейспере. Методика ускоренного определения серного ангидрита (в печати).



V.Kikas, H.Reisepere, M.Evert

Hydration of Anhydrous Calcium Sulphate by the  
Hardening of Oil Shale-ash Pastes

S u m m a r y

The hydration of the anhydrous calcium sulphate by the hardening of shale-ash pastes has been studied.

Complex chemical and X-ray methods were used to determine the rate of hydration of neat ash pastes, the ash being previously ground to five widely different specific surfaces.

The binding of hydrated calcium sulphate (gypsum), and the formation of calcium hydrosulfoaluminates was stated.

СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЗОЛЫ  
СЛАНЦА - КУКЕРСИТА

У

Таллинский политехнический институт

Редактор А. Х а я н

Технический редактор Г. Г р и ш и н а

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ  
8/1 1971 г.

Сдано в набор 28/1 1971. Подписано к печати  
19/II 1971. Бумага 60x90/16. Печ.л. 10,0+0,5  
прилож. Уч.-изд. л. 8,0. Тираж 400. МВ-00833.  
Зак. №257. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул.Коскела,  
2/9. Цена 80 коп.





СБОРНИК ТРУДОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЗОЛЫ

СЛАНЦА — КУКЕРСИТА

v

УДК 666.944.21

В.Э. Нурм, В.Х. Кикас

О свойствах нерастворимой части сланцевых зол

(стр. 3 )

В статье приводятся данные химического состава нерастворимой в 3 %-ном растворе HCl части сланцевых зол. Оценена активность нерастворимой части и установлена закономерность между активностью и химическим составом нерастворимой части. Приводится зависимость свойств нерастворимой части от ее количества в золе. Установлена зависимость гидравлической активности пластичного раствора сланцевой золы от содержания нерастворимой части в ней.

Таблиц 3, фигур 4, библиографий 6.

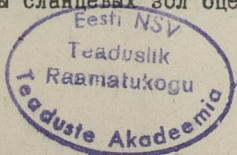
УДК 666.944.21

В.Э. Нурм, Э.Ю. Пиксарв, В.Х. Кикас

О свойствах стекловидной фазы сланцевых зол

(стр. 15 )

В статье приводятся данные химического состава стекловидной фазы разных сланцевых зол. Установлено, что содержание  $Al_2O_3$  в стекловидной фазе повышается, а  $CaO$  уменьшается с увеличением тонкости золы. Активность стекловидной фазы сланцевых зол оценивалась по связыванию  $SO_3$  и



CaO из известково-гипсового раствора. Количество связанного  $\text{SO}_3$  стекловидной фазой зависит от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и продолжительности твердения. CaO связывается только стекловидными фазами зол, которые содержат в стекловидной фазе CaO меньше 35 % и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выше 15 %.

Установлена зависимость гидравлической активности пластичного раствора сланцезольного вяжущего кукермита от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стекловидной фазе.

Таблиц 6, фигур 3, библиографий 5.

УДК 666.944.21-36

В.Х. Кикас, В.Э. Н у р м, Э.Ю. Пиксарв

Исследование гидратации мелкой фракции  
летучей золы сланца-кукерсита при помощи  
рационального анализа (стр. 27 )

В статье приводятся результаты исследования процессов гидратации мелкой части летучей золы, получаемой при пылевидном сжигании сланца-кукерсита. Исследование производилось при помощи химического рационального анализа и рентгеноструктурного анализа. В результате анализов установлено, что при гидратации золы количество CaO, растворимое в борной кислоте увеличивается, а количество CaO стекловидной фазы уменьшается с продолжительностью гидратации. Количество  $\text{SiO}_2$ , растворимое в 3 %-ном HCl, увеличивается, а количество нерастворимой в 3 %-ном HCl части уменьшается с продолжительностью гидратации.

Установлены этапы твердения золы в зависимости от протекающих физико-химических процессов.

Таблиц 7, фигур 4, библиографий 7.



УДК 666.944.21:181

В.Х. Кикас, В.Э. Нурм, Э.Ю. Пиксарв

О характере гидравлической активности  
сланцевых зол (стр. 43)

В статье изучаются взаимосвязи между фазовыми показателями и гидравлической активностью различных видов зол с помощью корреляционного анализа. В результате корреляционного анализа установлено, что для летучих сланцевых зол между гидравлической активностью и содержанием свободной извести в золе имеется отрицательная корреляционная связь, а между гидравлической активностью и содержанием  $SO_3$  положительная корреляционная связь. Гидравлическая активность сланцевых зол не зависит от количества стекловидной фазы в них, но зависит от состава стекловидной фазы. Взаимосвязь между гидравлической активностью и клинкерными минералами может проявляться в том случае, если влияние двухкальцевого силиката и монокальцевого алюмината превышают влияние других фаз в обусловлении прочности.

Устанавливается оптимальное количество свободной извести в сланцевольных вяжущих.

Таблиц 5, фигур 2, библиографий 9.

УДК 691.32+666.944.21

В.Х. Кикас, Г.Ю. Кийвет, А.А. Хайн

Влияние добавки золы в цемент на свойства  
тяжелого бетона на сланцевольном портланд-  
цементе (стр. 65)

В статье рассматриваются влияния добавки золы, содержания свободной извести и удельной поверхности золы в сланцевольном портландцементе на свойства бетонной смеси и бетона при различных расходах цемента и подвижностях. Из результатов опытов выяснилось, что увеличение содержания

зола в цементе и уменьшение содержания  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в золе улучшает подвижность бетонных смесей. Положительное влияние на прочность бетонов оказывает величина добавки золы в цементе и ее удельная поверхность. Влияние  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , которая вносится в цемент добавкой золы, возникает при ее содержании больше 14 %. Ее влияние можно уменьшить ограничением добавки золы. На базе мелкой части летучей золы сланца-кукерсита можно производить высокомарочный сланцезольный портландцемент, а также сланцезольный портландцемент пониженного качества (с повышенным содержанием  $\text{CaO}_{\text{св}}$  - до 13%).

Фигур 8, библиографий 2.

УДК 691.32:666.944.21

Г.Ю. Кийвет, В.Х. Кикас

Гидротермальная обработка тяжелого бетона  
на сланцезольном портландцементе (стр. 79)

В статье рассматриваются оптимальные режимы гидротермального твердения растворов и бетонов на сланцезольном портландцементе при различной продолжительности периодов и разных температурах пропаривания в зависимости от величины добавки золы в цементе и состава бетона. Из результатов опытов выяснилось, что при пропаривании сланцезольного портландцемента следует использовать температуру 90...95 °C. При увеличении добавки золы в цементе можно повышать температуру твердения. Продолжительность предварительной выдержки зависит также от содержания золы, чем ее больше в цементе и чем пластичнее бетонная смесь, тем большее время требуется для предварительной выдержки.

Оптимальная продолжительность изотермического периода при пропаривании бетонов может колебаться от 2 до 8 часов, причем оптимальное время 4 часа. В последнем случае продолжительность повышения температуры как минимум 3 часа.

Таблиц 3, фигур 8, библиографий 10.



УДК 69I,32:666.944.2I

Г.Ю. Кийвет, В.Х. Кикас

Кинетика твердения тяжелого бетона на  
сланцезольном портландцементе (стр. 95 )

В статье рассматривается кинетика твердения до одного года бетонов на сланцезольном и обыкновенном портландцементе в зависимости от среды твердения (во влажной, воздушно-сухой и воде). Из результатов испытаний выяснилось, что бетоны на сланцезольном портландцементе быстро твердеют и имеют большую эффективность пропаривания. Последующее твердение бетонов на сланцезольном портландцементе по своей природе похоже на твердение бетонов на пуццолановых цементах — прочность бетонов увеличивается интенсивно в течение длительного времени, особенно в воде и во влажной среде. Бетоны на сланцезольном портландцементе требуют при твердении больше влажности. При твердении в воздушно-сухой среде рост прочности стабилизируется уже в течение первых месяцев.

Таблиц 2, фигур 2, библиографий 1.

УДК 69I.32+666.944.2I

А.А. Хейн, В.Х. Кикас, Г.Ю. Кийвет

О методике определения гидравлической  
активности сланцезольного портланд-  
цемента (стр. 105 )

В статье рассматриваются водопотребность сланцезольного портландцемента и изготовленного на базе того же клинкера портландцемента, подвижность растворов, содержание в них воздуха и прочность, а также свойства бетонов, изготовленных на базе этих цементах. На основании полученных результатов анализируется значение факторов, влия-

ющих на прочность стандартного раствора и бетона. Для сланцевого портландцемента предлагается такое изменение стандартных испытаний, которое позволит правильно оценить этот новый цемент с точки зрения его использования в бетонах.

Таблиц 4, фигур 12, библиографий 3.

УДК 691.32+666.944.21

В.Х. Кикас, Г.Ю. Кийвет, А.А. Хайн

Зависимость между активностью сланцевого портландцемента и прочностью бетона (стр. 131)

В статье рассматриваются проблемы, связанные со стандартным испытанием цемента и оценкой прочности бетона по активности цемента.

Бетоны изготовлялись при разных В/Ц, разных расходах цемента, при различных консистенциях. Математическая обработка многих результатов испытаний показала, что при оценке активности сланцевого портландцемента при равной подвижности раствора, этот цемент на одну марку выше портландцемента. При равной подвижности раствора оценка прочности бетона на базе общих формул портландцемента в принципе возможна. Большая прочность бетонов на сланцевом портландцементе обусловлена меньшей водопотребностью и другими специфическими свойствами цемента. Поэтому целесообразно использовать, зная величину стандартной активности сланцевого портландцемента и портландцемента, для проектирования состава бетона различные функции  $R_s = f(R_u; Ц/В)$ .

Таблиц 2, библиографий 7.



УДК 666.944.21.:666.9.015.4.:54.001.5

В.Х. Кикас, Х.Я. Рейспере, М.Х. Эверт

О ходе гидратации гипсового ангидрита при  
твердении теста из мельчайшей фракции слан-  
цевой золы при нормальных условиях (стр.141)

Рассматривается участие ангидрита в процессе твердения, его растворение, образование двуводного гипса и гидросульфата алюмината кальция с количественной стороны. Используются методы рентгеноструктурного анализа, определение содержания несвязанного гипса по методу Гудович и гликолевый метод Раудоя для определения гипса (связанного в этtringит. Высказывается возможность образования  $K_2SO_4$  в твердеющей сланцевой золе из  $CaSO_4$  и  $K_2O$ , содержащейся в стекловидной фазе золы.

Таблиц 6, фигур 4.







10

Цена 80 коп.