ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ЦЕМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНОГО СЫРЬЯ (опоки, песка, доменного шлака)

П. П. БУДНИКОВ и З. А. ЛИВСОН

Смешанными или разбавленными принято называть вяжущие цементы, получаемые путем размола клинкера с добавками или смешивания предварительно измельченных портландцементного клинкера и добавок. Добавки применяются активные и инертные. Соотношение между портландцементным клинкером и добавками обусловливается заданной маркой смешанного цемента, активностью клинкера и добавок.

Процессы гидратации цементов обычно протекают с поверхности зерен, часть цемента остается негидратизированной. Кюль [1] считает, что частицы портландцемента, имеющие размеры более 60 микрон, не играют особой роли в создании прочности. Негидратизированная часть цемента является инертным материалом. В связи с этим возникла предпосылка для замены крупных фракций цемента добавками. Получение разбавленных цементов с повышенным содержанием наполнителей обусловливается нецелесообразностью применения цементов повышенной прочности в тех случаях, когда избыточная прочность их не используется. Будников, Некрич и Гулинова [2] установили, что добавка карбонатных пород действует как уплотнитель.

Мачинский [3], на основании проведенных исследований, пришел к выводу, что добавка к цементу марки 500 песка, просеянного через сито с величиной отверстий 0,38 мм, в количестве 25% не ухудшает свойств цемента. Песок с предельной крупностью зерен 0,1 мм не следует добавлять в количестве более 20%. Кинд, Журавлев и Котляр [4] указывают, что песчанистый портландцемент как по прочности, так и по другим свойствам не уступает обычному портландцементу и может применяться в гражданских, гидротехнических и других сооружениях. Измолотый песок, введенный в портландцемент, ускоряет протекание процесса гидратации цемента. Это они объясняют тем, что частицы тонко измельченного песка, равномерно рассеянные в массе твердеющего цемента, увеличивают поверхность соприкосновения частиц портландцемента с водой и способствуют более интенсивной гидратации [5].

Цементный завод имени Воровского [6] выпускал кварцевый портландцемент, марка которого колебалась в пределах 250—300. Добавка песка в количестве 20% практически не влияла на понижение прочности этого цемента по сравнению с цементом, полученным без добавок. Запорожец [7] указывает, что введение в портландцемент этого завода до 30% молотого кварцевого песка не вызывало существенного снижения активности цемента. А. Философ [8], исследуя влияние добавки известняка, измолотого вместе с клинкером, пришел к выводу, что введение 5—10% твердого известняка допустимо, как и добавка песка.

Необходимым условием для получения смешанного цемента высокого качества является соответствующий гранулометрический состав. Исследованиями, проведенными в Гипроцементе [9], установлено, что тонким помолом можно значительно повысить активность смешанного цемента.

Смешанные портландцементы для железобетонных работ должны изготовляться на клинкере не ниже марки 400; при этом можно вводить до 30% инертной добавки. Для бетона марки 90 и ниже количество инертной добавки может быть доведено до 50% от веса портландцементного клинкера.

Тарарин и Хохлов [10] считают, что для получения высокосортного пуццоланового цемента нужно применить клинкер, который имеет КН в пределах от 0,90 до 0,92. Содержание свободной CaO должно быть не более 2,0%.

Применение клинкера с более высоким КН и очень тонкий помол его не являются благоприятными, так как при чрезмерно тонком помоле увеличивается водоцементный фактор, что вызывает снижение прочности цемента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов при наших исследованиях были взяты: портландцементный клинкер, доменный мокрогранулированный шлак, трепеловидная опока, речной песок, известняк и двуводный гипс.

Химический состав исходных материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Название материалов	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	S	SO_2	Потеря при прокалив.	Нерастворимый остаток	Гидратная вода
Клинкер	24,64	4,78	2,50	62,23	0,81	—	0,78	3,24	—	—
Доменный шлак .	37,16	9,53	0,43	47,60	1,25	3,28	0,29	—	—	—
Опока	82,72	8,10	1,70	1,2[illegible]	0,40	—	0,05	3,84	—	—
Песок	97,24	0,90	0,77	0,40	следы	—	—	0,80	—	—
Известняк	2,90	0,09	0,47	52,55	0,62	—	0,11	42,86	0,90	—
Гипс	0,26	0,10		32,85	0,36	—	46,70	—	—	19,6

КН клинкера—0,87.

Вычисленный минералогический состав клинкера (в %).

$3CaO\ SiO_2$ — 32,0; $2CaO \cdot SiO_2$ — 46,8; $3CaO \cdot Al_2O_3$ — 8,3; $4CaO \cdot Al_2O_3\ Fe_2O_3$ — 7,6; $CaSO_4$ — 1,3; MgO — 0,8.

Активность опоки определялась в дифенилметановом калориметре по теплоте взаимодействия с раствором $Ca(OH)_2$ (известковая вода). Данные об активности опоки и других, взятых для сравнения, пуццоланических веществ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование материалов	Количество тепла, выделявшегося при взаимодействии с раствором $Ca(OH)_2$ за 30 мин., в кал/г	Количество активной SiO_2, (принимая содержание активной SiO_2 в коллоидной кремневой кислоте за 100), в %
Коллоидная SiO_2, высушенная при 120°	32,15	100,0
Опока харьковская	4,66	14,48
Трепел кутейниковский	4,0	12,4
Трепел сумской	3,52	10,9
Пепел воронежский	2,63	8,3

Согласно полученным данным, опока Харьковского месторождения обладает относительно большой активностью.

При определении содержания органических примесей колориметрическим методом Абрамса—Гарднера было установлено, что жидкость после обработки песка светлее эталона.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СМЕШАННЫХ ЦЕМЕНТО

Портландцементный клинкер с различными добавками в соотношениях, приведенных в таблицах 3—6, подвергался совместному помолу. Испытание проводилось в пластичных и трамбованных образцах.

В таблицах 3 и 4 приведены: составы смешанных цементов, тонкость помола, нормальная густота теста и раствора, сроки схватывания и предел прочности образцов, приготовленных трамбованием согласно ОСТ'ам.

В таблице 5 приведен предел прочности образцов, приготовленных пластичным способом. Составы цемента, сроки схватывания и тонкость помола те же, что и в таблице 3.

В таблице 6 приведены результаты испытаний образцов цементов оптимальных шихт, приготовленных раздельным помолом составных компонентов с последующим смешиванием в шаровой мельнице.

Таблица 3

№ шихт	Состав цемента, в %						Тонкость помола — остаток на сите, в %		Количество воды для затворения нормального теста, в %		Сроки схватывания, в часах и минутах		Предел прочности (раствор 1:3; водное хранение), в кг/см²									
													сжатия					растяжения				
	Клинкер	Опока	Шлак	Песок	Известняк	Гипс	900 отв./см²	4900 отв./см²	1:0	1:3	начало	конец	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	1 год	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	1 год
1	98	—	—	—	—	2	0,26	9,4	27,5	7,1	1—00	1—25	95	145	182	187	194	8,2	10,1	10,6	12,1	14,3
2	78	20	—	—	—	2	1,4	9,9	25,0	8,25	0—39	1—01	198	220	228	269	287	12,1	18,7	17,4	21,4	22,4
3	68	30	—	—	—	2	0,95	9,1	25,9	7,46	1—02	2—00	129	191	204	231	242	10,4	12,9	10,8	18,9	17,8
4	78	—	—	20	—	2	0,6	10,4	24,5	6,3	0—50	2—00	55	84	138	166	218	4,85	8,3	14,5	15,8	16,6
5	68	—	—	30	—	2	1,4	9,7	26,7	7,6	2—25	4—05	101	134	115	201	200	6,8	9,6	11,4	14,9	15,1
6	78	—	20	—	—	2	0,57	8,1	26,25	7,2	1—20	4—30	167	237	281	287	269	11,1	14,2	16,1	20,4	21,8
7	68	—	30	—	—	2	0,4	8,0	25,7	7,0	1—10	4—20	195	226	274	306	317	10,5	8,7	14,2	21,0	23,0
8	72	15	—	10	—	2	5,6	9,4	25,3	6,8	0—35	3—30	134	215	240	235	243	6,4	11,5	14,3	18,1	19,2
9	67	20	—	10	—	2	1,1	8,7	26,0	7,3	1—18	3—48	126	147	204	246	258	8,4	12,3	14,9	20,6	20,0
10	57	20	—	20	—	2	0,8	9,3	24,9	8,1	0—40	2—20	—	92	192	185	175	—	6,4	11,3	13,8	14,1
11	78	10	10	—	—	2	0,68	9,1	26,4	7,6	0—50	4—30	105	197	224	275	293	10,4	14,2	18,7	20,4	22,1
12	68	10	20	—	—	2	1,00	8,4	25,6	7,4	1—10	2—20	126	204	266	283	300	8,5	13,9	17,2	21,6	23,4
13	53	15	30	—	—	2	0,85	10,1	24,8	8,0	1—35	3—55	92	146	197	249	273	9,3	12,4	11,6	18,4	18,9
14	58	—	20	—	20	2	0,58	9,8	25,6	7,1	0—25	3—32	—	135	168	191	204	—	10,4	11,3	15,3	15,1

Таблица 4

№ шихт	Состав цемента, в %						Тонкость помола — остаток на сите, в %		Количество воды для затворения нормального теста раствора, в %		Сроки схватывания, в часах и минутах		Предел прочности (раствор 1 : 3; водное хранение), в кг/см²									
													сжатия					растяжения				
	Клинкер	Опока	Шлак	Песок	Известняк	Гипс	900 отв./см²	4900 отв./см²	1 : 0	1 : 3	начало	конец	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	1 год	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	1 год
1	98	—	—	—	—	2	1,15	6,1	28,1	7,9	0—50	1—45	108	178	216	220	136	9,6	13,2	11,8	14,2	15,6
2	78	20	—	—	—	2	0,4	5,8	26,1	8,4	0—25	2—20	217	200	248	296	309	13,1	19,6	19,7	22,9	23,2
3	68	30	—	—	—	2	0,58	5,1	26,8	7,8	1—15	2—39	117	225	238	156	271	9,8	11,6	17,4	18,3	19,4
4	78	—	—	20	—	2	0,25	4,9	25,1	6,9	1—20	2—13	83	114	159	204	221	6,8	9,3	13,8	14,6	15,8
5	68	—	—	30	—	2	0,17	6,2	27,2	7,6	2—33	4—37	98	145	161	185	200	7,1	10,4	12,3	13,8	12,0
6	78	—	20	—	—	2	0,83	5,6	26,9	8,1	1—43	5—03	185	275	297	321	339	12,8	15,1	17,8	18,9	22,7
7	68	—	30	—	—	2	0,61	6,8	26,7	6,9	1—15	4—18	168	265	256	287	300	11,7	14,8	18,1	19,6	21,6
8	72	15	—	10	—	2	0,35	5,3	26,4	7,2	0—47	2—55	126	214	195	249	252	10,1	12,8	14,3	14,6	15,3
9	68	20	—	10	—	2	0,41	6,5	27,1	8,2	1—65	3—27	105	168	159	256	269	8,1	11,6	15,8	21,0	21,8
10	56	20	—	20	—	2	0,48	6,2	26,3	7,8	0—65	2—16	56	102	178	181	196	4,2	7,8	11,8	14,1	15,2
11	78	10	10	—	—	2	0,23	5,1	27,4	7,6	1—04	4—00	146	216	287	339	347	11,8	15,2	18,4	23,8	24,6
12	68	10	20	—	—	2	0,95	5,8	26,8	7,2	1—15	2—05	114	200	238	297	305	9,2	11,8	15,3	18,6	23,6
13	58	15	30	—	—	2	0,18	4,9	25,7	8,0	1—10	3—55	104	194	175	265	287	10,1	12,4	13,6	14,1	15,2
14	58	—	20	—	20	2	0,13	5,4	26,4	7,4	0—36	3—32	68	174	158	195	200	4,9	10,3	12,4	11,8	12,4

Таблица 5

Результаты испытаний в пластичных растворах при 0,55—0,00[1]

№ шихт	Предел прочности (раствор 1:3; водное хранение), в кг/см²									
	сжатия					растяжения				
	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	1 год	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	1 год
1	68	89	129	131	152	3,7	6,4	7,8	8,9	10,3
2	95	134	136	147	167	6,4	10,4	9,7	13,4	14,1
3	76	101	98	123	125	5,8	7,4	9,3	12,6	13,6
4	46	69	83	91	97	—	4,1	6,2	8,2	8,0
5	50	71	76	87	81	—	5,3	6,0	7,8	9,1
6	92	117	132	146	175	6,3	8,2	7,3	9,6	10,4
7	76	103	124	152	171	3,4	6,8	8,3	12,3	11,9
8	70	97	103	136	142	2,4	6,3	5,1	11,8	12,2
9	85	76	117	138	154	3,2	5,1	8,3	13,1	14,0
10	43	59	91	104	100	—	2,4	4,8	6,2	7,18
11	78	87	136	149	174	6,1	8,2	11,1	14,2	15,2
12	84	116	148	137	169	3,6	6,3	8,4	15,4	18,1
13	54	83	132	117	121	4,2	5,1	7,0	10,3	11,7
14	38	69	97	101	107	—	6,4	8,1	7,4	8,1

[1] Состав шихт цементов, тонкость помола, сроки схватывания см. в таблице 3.

Таблица 6

№ шихт	Состав цемента, в %				Тонкость помола—остаток на сите, в %		Количество воды для затворения нормального теста, в %	
	Клинкер	Опока	Шлак	Гипс	900 отв./см²	4900 отв./см²	1:0	1:3
2	78	20	—	2	0,75	5,7	26,3	8,00
7	68	—	30	2	1,00	6,2	26,8	7,2
11	78	10	10	2	0,90	5,3	27,1	7,3
12	68	10	20	2	0,87	5,6	26,4	6,9

№ шихт	Сроки схватывания, в часах и минутах		Предел прочности (раствор 1:3; водное хранение), в кг/см²							
			сжатия				растяжения			
	начало	конец	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.
2	0—40	2—50	203	229	235	279	12,2	16,4	18,1	21,0
7	1—45	5—10	214	224	250	287	13,2	15,8	17,4	20,6
11	1—30	4—50	176	215	293	300	11,6	16,7	19,6	2,1
12	1—10	3—05	149	246	229	268	10,4	13,1	14,3	16,4

Наиболее высокие пределы прочности имеют опоко-шлаковый портландцемент и шлакопортландцемент. Добавка основного доменного шлака (модуль основности 1,04), который поглощает известь в первые сроки твердения и выделяет ее в последующие, способствовала получению опоко-шлакового портландцемента высокой прочности. Это объясняется тем, что при твердении шлака происходит взаимодействие опоки с известью, которая выделяется не только клинкером, но и шлаком. Показатели опоко-портландцемента также вполне благоприятны.

Как видно из таблиц 3—6, инертные добавки смешанных цементов, а именно—известняк и песок, не представляют большого интереса. Они дают цементы меньшей или значительно меньшей механической прочности по сравнению с активными добавками (сравнить шихты №№ 2 и 3 с 4 и 5 и 14; см. также шихты №№ 8, 9, 10), и в местностях, располагающих запасами трепеловидной опоки, безусловно уступают последним.

Выводы

На основании результатов проведенных экспериментальных работ и данных испытаний трамбованных и пластичных образцов смешанных цементов, имевших годичный срок хранения, можно сделать следующие выводы.

1. Из изученных добавок— шлак, опока, песок и известняк наибольший интерес представляют трепеловидная опока и шлак.

2. Рекомендуются рецептуры:

а) портландцементного клинкера 68—78%, трепеловидной опоки 20—30% и гипса 2%;

б) портландцементного клинкера 53—78%, трепеловидной опоки 10—15%, доменного гранулированного шлака 10—30% и гипса—2%.

3. Необходимо выпустить опытно-промышленную партию указанных двух типов цементов для установления технологических нормативов, марок цементов, показателей их качества, а также для накопления техноэкономических данных.

4. За счет увеличения тонкости помола можно повышать активность смешанных цементов.

5. Результаты испытаний пластичных растворов подтверждают данные, полученные при испытании трамбованных образцов.

6. Образцы цемента, полученного из оптимальной шихты путем смешения отдельно размолотых компонентов, показали несколько меньшую механическую прочность, чем образцы, полученные из той же шихты при совместном помоле компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кюль, Химия цемента (1931).
2. П. П. Будников, М. И. Некрич и Л. Г. Гулинова.
3. Е. Мачинский, О применении смешанных цементов тампонирования нефтяных скважин, „Промышл. строит. материалов" № 4—5, 57—65 (1940).
4. В. Кинд, В. Журавлев и Ш. Котляр, Использование свойств песчанистого портландцемента, „Цемент" № 12, 6—9 (1937).
5. В. Кинд и В. Журавлев, Получение песчанистых портландцементов, „Цемент" № 4, 33—41 (1937).
6. Ю. Лурье и А. Чуракова, О выпуске кварцевого портландцемента на Ленинградском заводе имени Воровского, „Цемент" № 9, 24—26 (1936).
7. И. Запорожец, Исследование строительных свойств кварцевого портландцемента, „Цемент" № 9, 27—34 (1939).
8. А. Философ, О влиянии добавки известняка на портландцемент, „Строительные материалы" № 7, 27—29 (1931).
9. В. Аксенов, Н. Семеновкер, С. Макашев, Г. Рущук, В. Чернышев, С. Новелев, В. Юнг, Смешанные портландцементы, их приготовление и применение в строительстве, „Цемент" № 3, 9—24 (1939).
10. А. Тарарин и А. Хохлов, Высокосортный пуццолановый портландцемент, „Промышл. строит. материалов" № 1, 39—43 (1940).