

## **ВЛИЯНИЕ ВВОДА ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА НА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕМЕНТА ПРИ ЕГО ГИДРАТАЦИИ**

**Штрипов Иван Константинович**, БГТУ им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, БГТУ им. В.Г. Шухова) e-mail: ivan.051p.ru@mail.ru

**Корниенко Дарья Владимировна**, БГТУ им. В.Г. Шухова БГТУ им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, БГТУ им. В.Г. Шухова) e-mail: kornienko\_daria91@mail.ru

**Ряполов Александр Сергеевич**, БГТУ им. В.Г. Шухова БГТУ им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, БГТУ им. В.Г. Шухова) e-mail: ryapolov.aleksandr@pismorf.com

**Резюме.** Тепловыделение цемента обусловлено тем, что реакции гидратации клинкерных минералов являются экзотермическими. При обжиге клинкера в нем образуются безводные минералы, имеющие большой запас внутренней энергии, которая проявляется при взаимодействии с водой. Процесс гидратации цемента является экзотермическим и сопровождается выделением теплоты. Наибольшее повышение температуры наблюдается в первые сутки твердения. В дальнейшем наружные поверхности бетона остывают быстрее внутренних, поэтому в результате возникает тепловое напряжение по поперечному сечению бетона, способное вызвать появление в нем трещин. При возведении крупных монолитных сооружений не допускается возникновение повышенных перепадов температур по глубине изделия. Введение шлака снижает тепловыделение цемента при гидратации, и его содержание отрицательно влияет на прочностные свойства цемента.

**Ключевые слова:** клинкер, шлак, калориметр, гидратация, теплоемкость, тепловыделение.

Summary. Heat cement because the hydration reaction of the clinker minerals are exothermic. When clinker are formed in anhydrous minerals with a large supply of internal energy, which manifests itself in contact with water. The process of cement hydration is exothermic and is accompanied by the release of heat. The largest temperature increase is observed in the first days of hardening. Later exterior concrete surface cools faster than domestic, so the result is a thermal stress on the cross section of the concrete that can cause it to crack. When erecting large monolithic structures are not allowed the emergence of high temperature differences in the depth of the product. The introduction of the slag reduces the heat of hydration of cement when, and its contents adversely affect the mechanical properties of the cement.

Keywords: clinker, slag, calorimeter, hydration, heat.

**Введение.** Наиболее интенсивно портландцемент выделяет тепло в ранние сроки твердения, причем большее содержание алита и трехкальциевого алюмината обуславливает

большее тепловыделение. Белитовые цементы имеют меньшее тепловыделение. Бóльшее тепловыделение позволяет твердеть бетону при низких температурах, в том числе при отрицательных (метод «термоса»), мёньшее – нужно для массивных конструкций (для недопущения неравномерных температурных деформаций). Выделение теплоты в процессе гидратации и твердения может привести к значительному повышению температуры бетона (на 20—40 °). Наибольшее повышение температуры наблюдается в первые сутки твердения. В дальнейшем наружные поверхности бетона остывают быстрее внутренних, в результате возникает тепловое напряжение по поперечному сечению бетона, способное вызвать появление в нем трещин. При дальнейшей службе эти трещины могут расширяться и углубляться, увеличивая опасность снижения водонепроницаемости и морозостойкости, ухудшая его коррозионную устойчивость и другие показатели.

В процессе гидратации цементной пасты зерна цемента вступают в реакцию с водой, образуются продукты гидратации, и ее степень непрерывно возрастает. Конечная степень гидратации в основном зависит от водоцементного отношения (в/ц), и ее можно рассчитать по формуле, предложенной Миллзом. Однако ситуация становится более сложной, когда цемент частично замещен доменным шлаком, поскольку реакции гидратации обоих компонентов оказывают взаимное влияние друг на друга. К тому же степень гидратации шлака в цементной пасте трудно оценить теоретически, поскольку она зависит от способа хранения, возраста образцов, отношения в/ц и цемент/шлак, а также от реакционной способности шлака.

Цементы с повышенной экзотермией целесообразно применять в холодное время года, так как при этом требуется затрачивать меньше теплоты на поддержание благоприятных условий твердения бетона при низких положительных (выше нуля) температурах.

**Методология.** Тепловыделение гидратированного и негидратированного цемента определяется прямым методом исследования в обыкновенном калориметре. Теплоту растворения ( $Q_1$ ) определяют по формуле:

$$Q_1 = \frac{c\Delta t 100}{g(100 - \omega)} - 0,2(\Theta_0 - \Theta) \text{ кал/г, (1)}$$

где  $\Delta t$ — истинное (с поправкой) повышение температуры, град;  $c$  - теплоемкость калориметра, кал/град;  $g$ — навеска цемента, г;  $\omega$  - потеря при прокаливании, %;  $\Theta_0$  — температура помещения, град;  $\Theta$ — температура конца главного периода, град; 0,2 — удельная теплоемкость негидратированного цемента, кал/г·град.

Значение теплоты растворения ( $Q_2$ ) вычисляют по формуле:

$$Q_2 = \frac{c\Delta t 100}{g(100 - \omega)} - 0,4(\Theta_0 - \Theta) \text{ кал/г, (2)}$$

где 0,4 - теплоемкость гидратированного цемента, кал/г·град.

Из разности показателей теплоты растворения негидратированного и гидратированного цементов находят теплоту гидратации ( $q$ ) цемента при 21 °С:

$$q = |Q_1 - Q_2| \text{ кал/г. (3)}$$

Определение предела прочности при сжатии в малых образцах. Предел прочности при сжатии каждого образца определяется как частное от деления величины разрушающего груза (кгс) на площадь грани образца (см<sup>2</sup>). Величина разрушающего груза определяется умножением показания манометра по шкале на цену деления соответствующего интервала шкале по формуле(1), [5].

$$P = \frac{P_m C_m}{S}, \text{ кгс/см}^2 \quad (4)$$

где P - предел прочности на сжатие образцы, кгс/см<sup>2</sup>, P<sub>m</sub> - показатель манометра, C<sub>m</sub> – цена деления манометра (указанная на прессе), S – площадь образца, см<sup>2</sup>.

**Основная часть.** В работе были использованы сырьевые материалы ЗАО «Старооскольский цементный завод» - клинкер, шлак.

K<sub>n</sub>=0,93; n=2,3; p=1,4.

Химический состав клинкера.

Таблица 1.

|         | Si<br>O <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub><br>O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub><br>O <sub>3</sub> | Ca<br>O   | M<br>gO  | S<br>O <sub>3</sub> | R <sub>2</sub><br>O | Прочи<br>е |
|---------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------|----------|---------------------|---------------------|------------|
| Клинкер | 21<br>,25            | 5,39                              | 3,85                              | 65<br>,56 | 0,<br>61 | 0<br>,12            | 1,<br>10            | 2,13       |
| Шлак    | 23<br>,22            | 3,7                               | 20,6<br>7                         | 34<br>,89 | -        | -                   | -                   | -          |

Минералогический состав клинкера.

Таблица 2.

|         | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
|---------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Клинкер | 62,86            | 13,5             | 7,74             | 11,7              |

Перед испытаниями необходимо приготовить 200 г. цемента каждого вида.

Таблица 3.

|           | Клинкер, г | Гипс, г | Шлак, г |
|-----------|------------|---------|---------|
| Б/Д       | 186        | 14      | -       |
| 5% шлака  | 176        | 14      | 10      |
| 30% шлака | 126        | 14      | 60      |
| 60% шлака | 66         | 14      | 120     |

Температура калориметра при испытании 4 видов негидратированного цемента сводятся в таблицу 4.

Таблица 4

| Время, мин | Температура калориметра по Бекману, °С |           |            |            |
|------------|--|-----------|------------|------------|
|            | Б/Д                                    | 5 % шлака | 30 % шлака | 60 % шлака |
| 0          | -0,29                                  | 0,22      | -0,24      | -0,28      |
| 1          | -0,30                                  | 0,21      | -0,20      | -0,28      |
| 4          | 2,18                                   | 0,19      | 1,70       | -0,29      |
| 5          | 2,91                                   | 2,65      | 2,55       | 2,66       |
| 6          | 3,20                                   | 3,20      | 2,57       | 2,79       |
| 7          | 3,34                                   | 3,66      | 2,81       | 2,82       |
| 8          | 3,41                                   | 3,74      | 2,87       | 2,83       |
| 9          | 3,46                                   | 3,82      | 3,02       | 2,83       |
| 12         | 3,52                                   | 3,88      | 3,17       |            |
| 14         | 3,53                                   | 3,90      | 3,18       |            |
| 15         | 3,52                                   | 3,89      | 3,17       |            |

Расчет тепловыделения 4 видов не гидратированного цемента:

$$Q^{\text{б/д}} = \frac{444,81 \cdot 3,82 \cdot 100}{2,9432 \cdot (100 - 1,67)} - 0,2(23 - 23,5) = 587,2 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{5\%} = \frac{444,81 \cdot 3,68 \cdot 100}{3,04515 \cdot (100 - 2,46)} - 0,2(21 - 21,5) = 551,2 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{30\%} = \frac{444,81 \cdot 3,42 \cdot 100}{2,9491 \cdot (100 - 3,2)} - 0,2(21 - 21,5) = 533,91 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{60\%} = \frac{444,81 \cdot 3,11 \cdot 100}{2,69735 \cdot (100 - 4,69)} - 0,2(23 - 23,5) = 538,1 \text{ кал/г,}$$

Температура калориметра при испытании 4 видов гидратированного цемента в возрасте 7 суток сводятся в таблицу 5.

Таблица 5

| Время, мин | Температура калориметра по Бекману, °С |           |            |            |
|------------|--|-----------|------------|------------|
|            | Б/Д                                    | 5 % шлака | 30 % шлака | 60 % шлака |
| 0          | 0,23                                   | 0,15      | 0,04       | 1,06       |
| 1          | 0,22                                   | 0,16      | 0,03       | 1,06       |
| 2          | 0,21                                   | 0,15      | 0,02       | 1,07       |
| 3          | 0,21                                   | 0,15      | 0,01       | 1,07       |
| 4          | 2,6                                    | 1,88      | 0,01       | 1,07       |
| 5          | 3,21                                   | 2,45      | 2,30       | 2,89       |
| 6          | 3,23                                   | 2,94      | 2,41       | 3,08       |
| 7          | 3,22                                   | 3,13      | 2,39       | 3,20       |
| 8          | 3,21                                   | 3,16      | 2,38       | 3,35       |
| 9          |  | 3,17      | 2,38       | 3,37       |
| 10         |  | 3,17      |            | 3,38       |

Расчет тепловыделения 4 видов гидратированного цемента в возрасте 7 суток:

$$Q^{6/d} = \frac{444,81 \cdot 3 \cdot 100}{2,26215 \cdot (100 - 24,8)} - 0,4(22 - 22,5) = 784,53 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{5\%} = \frac{444,81 \cdot 3,02 \cdot 100}{2,03425 \cdot (100 - 24,3)} - 0,4(21 - 21,5) = 767,3 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{30\%} = \frac{444,81 \cdot 2,37 \cdot 100}{2,19115 \cdot (100 - 25,6)} - 0,4(21 - 21,5) = 646,86 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{60\%} = \frac{444,81 \cdot 2,31 \cdot 100}{2,1346 \cdot (100 - 28,1)} - 0,4(22 - 22,5) = 669,69 \text{ кал/г,}$$

Расчет теплоты гидратации 4 видов цемента в возрасте 7 суток:

$$q = |Q_1 - Q_2|, \text{ кал/г.}$$

$$q^{6/d} = |587,2 - 784,53| = 197,33 \text{ кал/г.}$$

$$q^{5\%} = |551,2 - 767,3| = 216,1 \text{ кал/г.}$$

$$q^{30\%} = |533,91 - 646,86| = 112,95 \text{ кал/г.}$$

$$q^{60\%} = |538,1 - 669,68| = 131,58 \text{ кал/г.}$$

Теплоты гидратации 4 видов цемента в возрасте 7 суток сводятся в таблицу 6.

Таблица 6

| Вид цемента | q, кал/г |
|-------------|----------|
| Б/Д         | 197,33   |
| 5% шлака    | 216,1    |
| 30% шлака   | 112,95   |
| 60% шлака   | 131,58   |

Температура калориметра при испытании 4 видов гидратированного цемента в возрасте 28 суток сводятся в таблицу 6.

Таблица 6

| Время, мин | Температура калориметра по Бекману, °С |           |            |            |
|------------|--|-----------|------------|------------|
|            | Б/Д                                    | 5 % шлака | 30 % шлака | 60 % шлака |
| 0          | -0,19                                  | 0,07      | 0,15       | -0,18      |
| 1          | -0,18                                  | 0,04      | 0,15       | -0,19      |
| 2          | -0,17                                  | 0,00      | 0,15       | -0,19      |
| 3          | -0,17                                  | -0,03     | 0,14       | -0,20      |
| 4          | -0,17                                  | -0,05     | 0,14       | -0,20      |
| 5          | 1,6                                    | -0,06     | 1,89       | 1,00       |
| 6          | 2,35                                   | -0,07     | 2,56       | 1,90       |
| 7          | 2,52                                   | 2,01      | 2,74       | 2,10       |
| 8          | 2,57                                   | 2,56      | 2,78       | 2,15       |
| 9          | 2,58                                   | 2,57      | 2,79       | 2,17       |
| 10         | 2,57                                   | 2,57      | 2,79       | 2,17       |

Расчет тепловыделения 4 видов гидратированного цемента в возрасте 28 суток:

$$Q^{6/28} = \frac{444,81 \cdot 2,74 \cdot 100}{2,19955 \cdot (100 - 26,6)} - 0,4(23 - 23,5) = 755,11 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{5\%} = \frac{444,81 \cdot 2,63 \cdot 100}{2,1666 \cdot (100 - 26,71)} - 0,4(23 - 23,5) = 736,9 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{30\%} = \frac{444,81 \cdot 2,64 \cdot 100}{2,17585 \cdot (100 - 26,71)} - 0,4(23 - 23,5) = 736,58 \text{ кал/г,}$$

$$Q^{60\%} = \frac{444,81 \cdot 2,37 \cdot 100}{2,14965 \cdot (100 - 27,8)} - 0,4(23 - 23,5) = 679,43 \text{ кал/г,}$$

Расчет теплоты гидратации 4 видов цемента в возрасте 28 суток:

$$q = |Q_1 - Q_2| \text{ кал/г.}$$

$$q^{6/д} = |587,2 - 755,11| = 167,91 \text{ кал/г.}$$

$$q^{5\%} = |551,2 - 736,92| = 185,72 \text{ кал/г.}$$

$$q^{30\%} = |533,91 - 736,58| = 202,67 \text{ кал/г.}$$

$$q^{60\%} = |538,1 - 679,23| = 141,13 \text{ кал/г.}$$

Теплоты гидратации 4 видов цемента в возрасте 28 суток сводятся в таблицу 7.

Таблица 7

| Вид цемента | q, кал/г |
|-------------|----------|
| Б/Д         | 167,91   |
| 5% шлака    | 185,72   |
| 30% шлака   | 202,67   |
| 60% шлака   | 141,13   |

Испытания проводились в 3-х, 7-ми, 28-ми суточном возрасте образцов кубиков. Полученные данные свели в таблицу 8.

Таблица 8.

| Вид цемента | Предел прочности на сжатие, МПа |         |          |
|-------------|---------------------------------|---------|----------|
|             | 3 суток                         | 7 суток | 28 суток |
| Б/Д         | 55                              | 64      | 73       |
| 5% шлака    | 58                              | 56      | 68       |
| 30% шлака   | 38                              | 51      | 57       |
| 60% шлака   | 21                              | 18      | 29       |

**Вывод:** В результате научно – исследовательской работы было установлено, что шлак снижает тепловыделение цемента при его гидратации, и его содержание отрицательно влияет на прочностные свойства цемента.

### **Библиографический список**

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973 г. - 504с
2. Грэйарт Э. Степень гидратации цемента и шлака в цементной пасте с добавками шлака / Э. Грэйарт, Н. Де Бели // Цемент и его применение.-2012.-№1.- с.152-159.
3. Маколэй С. Переход от измерений по Блэйну к гравиметрическому анализу методом лазерной дифракции / С. Маколэй, Д. М. Крутиков // Цемент и его применение. – 2011. – №2. – с.115-120.