

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО КАМНЯ В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД ЕГО ОТВЕРДЕВАНИЯ

Н. Л. ДИЛАКТОРСКИЙ,

доктор геолого-минералогических наук

Х. Я. МЯНДМЕТС

При исследовании процессов отвердевания сланцезольных вяжущих до сих пор не проводилось изучение водных растворов, возникающих в порах твердеющего камня. Считая жидкую фазу весьма существенной частью образующегося коллоидно-кристаллического сростка, мы провели ряд опытов по выдавливанию ее из сланцезольного камня.

Цель этих опытов заключалась в том, чтобы установить те изменения химического состава, которые происходят в жидкой фазе сланцезольного камня в течение первых тридцати дней твердения вяжущего.

В качестве исходного материала была взята зола факельного сжигания сланца (кукерсита) из ТЭЦ № 2 в Кохтла-Ярве. Зола, имевшая после помола на лабораторной шаровой мельнице удельную поверхность около 2500 см²/г, была подвергнута химическому исследованию.

Таблица 1

Химический состав пылевидной золы (в %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	SO ₃	S	Cl	Сумма
33,30	8,45	5,98	38,52	3,50	2,58	0,29	1,37	5,45	0,12	0,22	99,78

Содержание свободной окиси кальция, определенное спиртово-глицератным методом, оказалось равным 14,60%.

Для изготовления теста зола тщательно перемешивалась с 47% дистиллированной воды. Тесто хранилось в эксикаторе в атмосфере воздуха, насыщенной парами воды, но не содержащей в своем составе углекислого газа. По прошествии 3 часов, 1, 4, 7, 10, 20 и 30 суток отбирались пробы вяжущего и подвергались прессованию под давлением 2000 кг/см² до прекращения выделения жидкости. Собранные растворы отфильтровывались под вакуумом от мути и шли на определение химического состава. Величина водородного показателя рН жидкой фазы в процессе твердения повышалась от 12,4 до 13,2.

Результаты определений химического состава водных растворов, выведенных из сланцезольного камня, приведены в табл. 2 и на рис. 1.

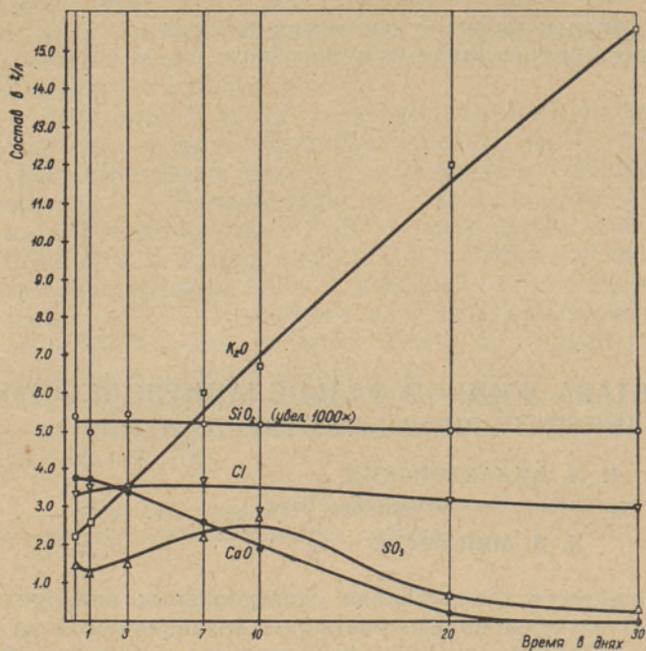
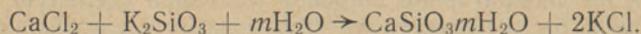


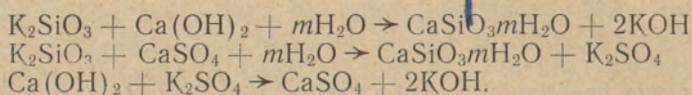
Рис. 1.
Изменение химического состава жидкой фазы сланцезольного камня при отвердевании.

Данные анализов показывают, что в составе раствора отсутствуют Al_2O_3 , Fe_2O_3 и MgO . Содержание хлора установлено впервые. Источником его является, по-видимому, органическая часть сланца, в которой он содержится в количестве 0,5—0,7%.¹ В сланцевой золе хлор, вероятнее всего, находится в соединении состава $CaCl_2$, SO_3 — в виде сульфата кальция ($CaSO_4$), а калий в виде K_2SiO_3 . При взаимодействии с водой эти соединения в результате реакции обменного разложения дают нерастворимый водный силикат кальция и хлористый калий:



Непрерывно уменьшающееся содержание ионов кальция в жидкой фазе сопровождается одновременным увеличением содержания ионов калия, при резком сокращении к 30-дневному сроку твердения количества ионов Ca^{++} и SO_3^{--} .

Причину такого изменения химизма растворов можно видеть в реакциях:

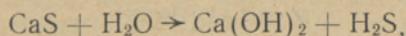


Эти реакции хорошо объясняют причину малого и постоянного (~ 5 мг/л) содержания в растворах SiO_2 , так как гидросиликат кальция очень слабо гидролизует в щелочных растворах. Не переходят в раствор в этих условиях и алюминаты и ферриты кальция.

Уменьшение содержания ионов Ca^{++} и SO_4^{--} в растворе также связано с образованием нерастворимых гидросульфоалюминатов и гидросульфоферритов кальция.

¹ K. Luts, Der estländische Brennschiefer-Kokersit. Seine Chemie, Technologie und Analyse, 1934.

Содержание сульфидной серы невелико и определяется весьма малым количеством сульфидов в золе (0,12%). В водном растворе CaS легко гидролизуется:



в связи с чем концентрация ионов S'' непрерывно убывает.

Таблица 2

Ионный состав жидкой фазы сланцезольного камня на разных стадиях его отвердевания (в мг-экв/л)

Ионы	Возраст камня в момент взятия пробы													
	3 часа		24 часа		4 дня		7 дней		10 дней		20 дней		30 дней	
	катионы	анионы	катионы	анионы	катионы	анионы	катионы	анионы	катионы	анионы	катионы	анионы	катионы	анионы
Ca ⁺⁺	134,10		135,10		121,20		94,10		67,10		8,20		нет	
K ⁺	45,40		54,30		75,60		129,10		142,80		252,00		330,20	
OH ⁻		45,59		54,41		57,24		62,54		60,06		143,70		238,90
SiO ₃ ^{''}		0,18		0,17		0,18		0,17		0,17		0,17		0,17
SO ₄ ^{''}		37,10		31,40		37,20		54,90		67,00		15,20		4,46
S ^{''}		5,00		5,70		6,60		3,10		не опр.		не опр.		не опр.
Cl [']		91,80		101,10		101,40		101,60		74,60		97,70		85,40
Всего	179,50	179,67	189,40	192,78	196,80	202,62	223,20	222,31	209,90	201,33	260,20	256,77	330,20	328,93

Выводы

1. Водные растворы, возникающие в камне, изготовленном из золы пылевидного сжигания сланца, в процессе отвердевания вяжущего непрерывно изменяют свой состав и через тридцать суток от момента затворения содержат K₂O (15,5 г/л), Cl (3,0 г/л), SO₃ (0,3 г/л) и незначительное количество SiO₂. Ионы кальция в растворе отсутствуют.

2. Раствор гидрата окиси калия, появляющийся на смену растворам гидрата окиси и сульфата кальция, способен не менее активно, чем последние пробуждать и активизировать остеклованную часть пылевидной золы.

3. Наличие ионов S'' и Cl' в составе растворов может служить одной из причин, вызывающих коррозию стальной арматуры в сланцезольном вяжущем.

4. Непрерывное образование гидросиликатов кальция в процессе протекающих реакций является одним из факторов, ведущих к упрочнению кристаллического сростка.

Институт строительства и строительных материалов
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1 VI 1956

PÕLEVKIVITUHK-SIDEAINE VEDELFAASI KEEMILISE KOOSTISE MUUTUMINE KIVINEMISE PROTSESSI ALGUSPERIOODIL

N. DILAKTORSKI,
geoloogilis-mineraloogiliste teaduste doktor

H. MÄNDMETS

Resümee

Põlevkivituhk-sideaine kivinemise mehhanismi põhjalikumaks tundmaõppimiseks tuleb uurida selle sideaine vedelfaasis toimuvaid keemilisi protsesse. Selleks analüüsiti 3 tunni, 1, 4, 7, 10, 20 ja 30 päeva vanuste kivistunud tolm põlemistuhk-sideainest väljapressitud vesilahuseid. Analüüsi andmed näitasid, et põlevkivituhk-sideaine kivinemise protsessis muutuvad pidevalt vedelfaasi üksikute komponentide kontsentratsioonid. Pärast 30-päevast kivinemist suurenes vedelfaasi koostises K-ioonide kontsentratsioon algväärtuselt 45,40 mg-ekw/l kuni 330,2 mg-ekw/l ja OH'-ioonide kontsentratsioon 45,59 mg-ekw/l kuni 238,90 mg-ekw/l. Ca⁺⁺-ioonide kontsentratsioon vähenes 134,1 mg-ekw/l kuni nullini ja SO₄^{''}-ioonide kontsentratsioon 37,1 mg-ekw/l kuni 4,46 mg-ekw/l. Cl[']-, SiO₃^{''}- ja S^{''}-ioonide kontsentratsioonid jäid kivinemise protsessi vedelfaasis (30 päeva jooksul) enam-vähem konstantseks: Cl['] — 91,8 mg-ekw/l, SiO₃^{''} — 0,18 mg-ekw/l ja S^{''} — 5,0 mg-ekw/l. Vedelfaasi pH suurenes kivinemisel 30 päeva jooksul 12,4 kuni 13,2.

Ca⁺⁺- ja SO₄^{''}-ioonide kontsentratsioonide vähenemine vedelfaasis on tõenäoliselt seletatav raskesti lahustuvate kaltsiumhüdrosilikaatide ja kaltsiumsulfoaluminaatide tekkega.

Cl[']- ja S^{''}-ioonide esinemine vedelfaasis võiks põhjustada terasarmatuuri korrosiooni põlevkivituhk-sideaine baasil valmistatud betoonis.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut*

Saabus toimetusse
1. VI 1956

THE MODIFICATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE LIQUID PHASE OF OIL SHALE ASH BINDING MATERIAL IN THE INITIAL PERIOD OF PETRIFICATION

N. DILAKTORSKI, H. MÄNDMETS

Summary

For a more fundamental acquaintance with the mechanism of petrification of oil shale ash binding materials it is necessary to study the chemical processes which take place in the liquid phase. In order to achieve this aqueous solutions squeezed out from 3-hour, 1-, 4-, 7-, 10-, 20- and 30-day old oil shale dust-ash binding material have been analysed. Analysis data of the corresponding aqueous solutions showed that in the petrification process of oil shale binding material the concentrations of separate components of the liquid phase are constantly changing. After a 30 days petrification the concentration of K⁺ ions increased in the composition of the liquid phase from the initial value of 45.4 mg-ekw/l to 330.2 mg-ekw/l and the concentration of OH⁻ ions — from 45.59 mg-ekw/l to 238.9 mg-ekw/l. The concentration of

Ca⁺⁺ ions decreased from 134.1 mg-ekw/l to zero and the concentration of SO₄^{''} ions — from 37.1 mg-ekw/l to 4.46 mg-ekw/l. The concentrations of Cl['], SiO₃^{''} and S^{''} ions remained in the liquid phase of the petrification process (in the course of 30 days) more or less constant: Cl['] — 91.8 mg-ekw/l, SiO₃^{''} — 0.18 mg-ekw/l and S^{''} — 5.0 mg-ekw/l. The pH of the liquid phase increased during the 30-day petrification process from 12.4 to 13.2.

The decrease of the concentrations of Ca⁺⁺ and SO₄^{''} ions in the liquid phase is in all probability to be explained by the formation of difficultly soluble calcium hydrosilicates and of calcium-sulfoaluminates.

The presence of the Cl['] and S^{''} ions in the liquid phase can be the cause of corrosion of steel armature in the concrete manufactured on the base of oil shale ash binding material.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Building and Building-Materials*

Received
June 1, 1956