

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. АДАМОВИЧ

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, ПОЛУЧАЕМОГО
ПРИ ЦЕМЕНТАЦИИ ГРУНТА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 IX 1951)

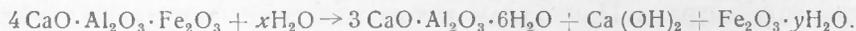
При цементации грунта, выполняемой посредством инъекции цементных суспензий для борьбы с фильтрацией в основании гидротехнических сооружений, образуется в порах и трещинах грунта цементный камень, который при длительном воздействии фильтрационного потока может подвергаться постепенному выщелачиванию. Одним из опасных видов агрессии является воздействие на цемент мягких вод, к которым относятся воды многих рек, в особенности в северной части СССР.

Изучению этого вопроса был посвящен ряд исследований (1-6). Наиболее близким к действительным условиям службы бетона в гидротехническом сооружении является примененный некоторыми исследователями метод фильтрации (4-6). Однако выполненные при этом опыты относились либо к цементно-песчаным смесям, либо к бетонам, которые как по структуре цементного камня, так и по его составу отличаются от цементного камня, получаемого при цементации грунта. Исследование условий выщелачивания и коэффициентов фильтрации цементного камня, образованного из суспензий различной концентрации, до сих пор не производилось.

При взаимодействии цемента с водой выделение извести происходит почти исключительно за счет гидратации и гидролиза одного из основных клинкерных минералов — трехкальциевого силиката (C_3S). Скорость выделения извести при этом очень велика: уже через 4,5 часа после взаимодействия этого минерала с водой получается насыщенный раствор извести (7). При гидролизе C_3S происходит образование двухкальциевого силиката с выделением гидрата окиси кальция:



Некоторые исследователи указывают, что выделение небольшого количества извести возможно также при гидролизе четырехкальциевого алюмоферрита:



Электронно-микроскопические исследования показали, что гидрат окиси кальция выделяется из пересыщенного раствора в начальной стадии в виде мельчайших кристалликов, образующих коллоидную массу, которая в дальнейшем постепенно рекристаллизуется в крупнокристаллические сростки (8).

Задачей настоящего исследования являлось изучение изменения интенсивности процесса выщелачивания цементного камня и определение коэффициентов фильтрации.

Для изготовления образцов была применена методика, по возможности близко моделировавшая условия образования цементного камня при цементации трещиноватых пород, для чего была изготовлена специальная аппаратура. При помощи последней инъекция цементной суспензии производилась под давлением 0,6 атм. в скважину и оттуда в щель толщиной 3 мм, образованную между двумя параллельными бетонными пластинами, снабженными 5 гнездами. Цементный камень, образовавшийся в гнездах, извлекался по истечении определенного времени и помещался в фильтрационный прибор.

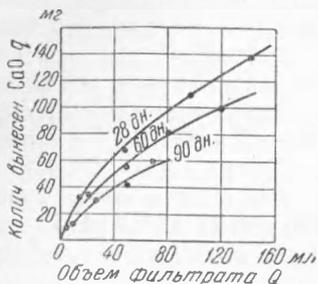


Рис. 1. В: Ц = const

щелачивания (количества вынесенного CaO в мг/час, вынесенного за определенный период времени).

Проведенными опытами было установлено, что цементный камень полученный при инъекции суспензий с исходными водо-цементными соотношениями В:Ц = 0,7 и 1,0, обладал высокой плотностью (пористость в пределах 25—27%) и при испытании на фильтрацию под давлением до 6—8 атм. в возрасте 28, 60 и 90 суток просачивания не показал. При выдерживании до более высоких давлений фильтрация была зафиксирована в большей части образцов лишь при давлениях 12—16 атм. Цементный камень, полученный при инъекции суспензий с В:Ц = 3,0 и 7,0, обладал значительно меньшей плотностью (пористость в пределах 33—35%) и при испытании на фильтрацию уже при давлениях 0,5—1,0 атм. показал интенсивное просачивание, сопровождающееся значительным выносом извести.



Рис. 2

Процесс растворения и выноса CaO протекает с различной интенсивностью в зависимости от срока твердения цементного камня и его состава, но для преобладающего большинства случаев он с течением времени затухает. На рис. 1 представлены кумулятивные кривые выноса CaO в функции фильтрационного расхода $q = f(Q)$ для цементного камня, полученного из суспензии с В:Ц = 7,0 при длительности опытов до 24 час.

По мере хода фильтрации концентрация извести в получаемом фильтрате снижается, причем влиянию времени предварительного твердения цементного камня на концентрацию извести в фильтрате сказывается весьма сильно, как это видно из данных табл. 1. Из табл. 1 видно также влияние состава исходной суспензии на концентрацию извести в фильтрате. При одном и том же сроке твердения цементного камня концентрация извести в фильтрате для образцов, полученных из более жидкой суспензии, значительно выше, чем для образцов из густой суспензии, что свидетельствует о более высокой интенсивности выщелачивания цементного камня, имеющего повышенные значения В:Ц и пористую структуру.

* Титрование проб фильтрата производилось 0,1 N раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа; для опытов применялась нельская вода со средней карбонатной жесткостью около 3,5°.

Средняя концентрация СаО в фильтрате (в мг/л)

В : Ц	Срок твердения в днях	Время фильтрации от начала опыта в часах					
		4	6	8	10	12	14
3,0	7	1506	1287	1202	1054	909	—
	28	697	763	554	520	510	448
7,0	28	1042	1014	1052	808	640	502
	90	689	666	655	571	526	229

При выщелачивании цементного камня в раннем возрасте (7 суток) характерной является высокая концентрация СаО в фильтрате (1,4—1,7 г/л), наблюдаемая в начальный период фильтрации и значительно превышающая обычную растворимость извести при комнатной температуре (1,2 г/л). Это может быть объяснено тем, что гидрат окиси кальция, выделенный при гидролизе C_3S , находится в первое время в коллоидном состоянии. Подобное явление наблюдал А. А. Байков в своих опытах с цементами, когда увеличение концентрации извести было определено до 1,7 г/л (°). В. Ф. Журавлев на основании электронно-микроскопических исследований установил, что выделившиеся частицы гидрата окиси кальция обладают формой, близкой к шарообразной, и имеют размеры порядка 0,5—1,0 μ (1°).

Влияние времени предварительного твердения цементного камня τ на начальную скорость выщелачивания $dq/d\tau$ сказывается в виде резкого понижения количества выносимого СаО при увеличении времени предварительного твердения (см. рис. 2), что объясняется структурным уплотнением цементного камня при его твердении. Особенно заметно это понижение в первый месяц твердения, когда скорость выщелачивания (вычисленная в первую четверть суток) снизилась в 2,5 и 4 раза для образцов, полученных при инъекции с В : Ц = 7,0 и 3,0, соответственно.

Постепенное затухание процесса выщелачивания во времени наблюдалось всеми исследователями. Оно может быть объяснено, с одной стороны, возможностью частичной карбонизации образовавшейся в цементном камне извести за счет уголекислоты, растворенной в фильтрующейся воде, и, с другой стороны, повидимому, вызывается некоторым набуханием цементного геля. Нами показано, что существенную роль в уплотнении цементного камня при фильтрации играет процесс естественного коагулирования мелких пор частицами, взвешенными в воде. При длительной фильтрации в чистом кварцевом песке обычной водопроводной воды, содержащей около 0,001% взвешенных частиц, наблюдается уменьшение коэффициента фильтрации со временем в 2—3 раза.

Однако, как показали наши опыты, при определенных условиях наблюдается прогрессирующее развитие процесса выщелачивания цементного камня. При увеличении фильтрационного давления p средняя скорость выщелачивания цементного камня $dq/d\tau$ заметно возрастает (см. рис. 3). Особенно резкое увеличение скорости выщела-



Рис. 3. Возраст образцов 28 дней.
1—В : Ц = 7,0, цемент 200; 2 —
В : Ц = 7,0, цемент 400; 3—В : Ц = 3,0,
цемент 200; 4 — В : Ц = 3,0, цемент 400

чивания наблюдается в цементном камне с повышенным В:Ц и пористой структурой (рис. 3, 1). Применение более концентрированных суспензий (В:Ц = 3,0) существенно снижает интенсивность развития процесса выщелачивания, но все же по мере роста фильтрационного давления наблюдается некоторое увеличение скорости выщелачивания (рис. 3, 3). Применение в суспензии цемента более высокой активности обуславливает снижение градиента скорости выщелачивания.

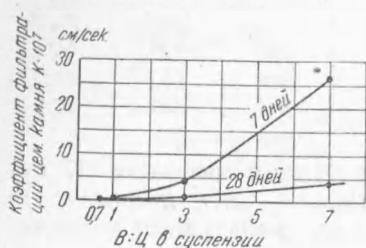


Рис. 4

Так например, использование цемента вдвое более высокой активности вызвало значительное снижение скорости выщелачивания как для цементного камня, полученного при инъекции суспензии с В:Ц = 7,0, так и с В:Ц = 3,0 (рис. 3). При выщелачивании цементного камня в раннем возрасте (7 суток) всегда наблюдалось значительное увеличение средней скорости выщелачивания со временем, в особенности в цементном камне, полученном при инъекции жидких суспензий, в котором средняя скорость выщелачивания в 4—7 раз превосходит таковую для цементного камня с исходным В:Ц = 3,0.

Полученные из опытов данные характеризуют прямую связь между коэффициентами фильтрации и скоростью выщелачивания. Для образцов, полученных из суспензии с В:Ц = 7,0, были определены следующие коэффициенты фильтрации K и соответствующие им скорости выщелачивания $dq/d\tau$ (в первую четверть суток):

$K \cdot 10^7$, см/сек	1,1	1,9	2,2	3,6	9,0	27,0
$dq/d\tau$, мг СаО в час	7,3	8,7	17,3	14,7	18,5	112,5

Приведенные данные показывают, что величины коэффициентов фильтрации изменяются несколько быстрее, чем начальные скорости выщелачивания цементного камня.

Установленная на основании экспериментов зависимость фильтрационного расхода в функции давления показала, что режим фильтрации в цементном камне подчиняется закону Дарси в области градиентов I не выше 750—1000. При более высоких градиентах наблюдается переход к турбулентному режиму потока, характеризующемуся выражением скорости фильтрации $v = kI^m$, где m приобретает следующие значения для цементного камня, полученного при инъекции суспензии с В:Ц = 7,0: при сроке твердения 28 суток $m = 0,46$, при сроке 60 суток $m = 0,61$.

Изменение величины коэффициента фильтрации в зависимости от времени твердения цементного камня было выяснено в нашей работе (11). Зависимость коэффициента фильтрации цементного камня от величины водо-цементного отношения в исходной суспензии характеризуется кривыми рис. 4, из которых видно значительное преимущество применения концентрированных суспензий для цементации грунта, проводимой в целях борьбы с фильтрацией.

Всесоюзный научно-исследовательский институт гидротехники им. Б. Е. Веденеева

Поступило
15 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Е. Орлов, Тр. конфер. по коррозии бетона, ОТН АН СССР, 1937.
² В. А. Кинд, там же. ³ Б. А. Кувькин, там же. ⁴ И. Д. Запорожец, Изв. ВНИИГ, 24 (1939). ⁵ F. M. Lea, Solubility of Cements, 1938. ⁶ Ruettgers and Vidal, Journ. ACI, 6, № 4 (1935). ⁷ В. Н. Юнг, Введение в технологию цемента, 1938.
⁸ В. Н. Юнг, С. Д. Окороков, Ю. М. Бутт и др., Технология вяжущих веществ, 1937. ⁹ А. А. Байков, Собр. тр., 5, 1948. ¹⁰ В. Ф. Журавлев, Химия вяжущих веществ, 1951. ¹¹ А. Н. Адамович, ДАН, 74, № 3 (1950).