

УДК 666.952.2

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПРОЧНОСТИ АВТОКЛАВНОГО ПРЕССОВАННОГО МАТЕРИАЛА

Г. И. Овчаренко, Д. И. Гильмияров, А. В. Виктор, Ю. Ю. Фомичев

Подані результати дослідження фазового складу і міцності каменю з вапна і кам'яновугільної золи в присутності активізатора Na_2SO_4 після автоклавування при 8, 50 і 100 годин. Показано, що міцність бездобавочного складу зростає пропорційно збільшуваному часу автоклавної обробки. Основними новоутвореннями каменю є алюміній заміщений тоберморит, гідрогранати, гелевидная фаза С-А-S-Н. Виявлено взаємозв'язки між фазовим складом і міцністю каменя.

Представлены результаты исследования фазового состава и прочности камня из известки и каменноугольной золи в присутствии активатора Na_2SO_4 после автоклавирования при 8, 50 и 100 часов. Показано, что прочность бездобавочного состава возрастает пропорционально увеличивающемуся времени автоклавной обработки. Основными новообразованиями камня являются алюминий замещенный тоберморит, гидрогранаты, гелевидная фаза С-А-S-Н. Выявлены взаимосвязи между фазовым составом и прочностью камня.

The results of investigation of the phase composition and strength of lime stone and coal ash in the presence of activator Na_2SO_4 after autoclaving at 8, 50 and 100 hours. Shown that the strength of plain increases proportionally increased autoclaving time. The main stone tumors are aluminum substituted tobermorite, hydrogarnet, gel phase С-А-S-Н. The relationships between the phase composition and strength of the stone.

Вступление

Рамачандран В. С. в [1] приводит обзор, в котором отмечает, что еще в 50-х годах прошлого столетия Калоузек Г. Л. показал, что прочность автоклавированного силикатного материала прямопропорциональна содержанию в нем тоберморита. Другие исследователи подтвердили это. Однако Тейлор Х. Ф. У. возразил тем, что прочность – это функция плотности с одной стороны, и она также зависит от наличия гелевидного продукта – с другой, ссылаясь при этом в дальнейших публикациях на работы П. И. Боженова о наличии гелевидного материала. Однако количественных соотношений приведено не было.

В 60-70 годы этого же столетия было показано, что кристаллизацию тоберморита из С-S-Н геля ускоряют присутствующие в системе примеси Al_2O_3 , SO_3 и другие. При этом доля замещаемого кремнезема глиноземом в структуре тоберморита составляет по данным разных авторов около 7 % массовых или соответствует замещению одного атома алюминия на шесть атомов кремния. Такой тоберморит называют алюминий-замещенным или Al-тоберморит. Подобным эффектом обладает добавка гипса в известково-кремнеземистую систему, где группа SO_4^{2-} способна заместить SiO_4^{4-} .

По многим причинам в последние годы вновь стала актуальной проблема полной переработки золошлаковых отходов ТЭЦ и часто выдвигается технология получения прессованного автоклавного материала типа силикатного кирпича. При этом, не смотря на фундаментальную монографию Волженского А. В. с соавторами [2], остаются не решенные некоторые вопросы по формированию фазового состава такого материала и, в частности, в присутствии активаторов твердения, а значит прогнозирования его строительно-технических свойств.

Фазовый состав продуктов гидратации на основе кислых алюмосиликатных зол или золошлаков ТЭЦ и известки, цемента и других вяжущих до сих пор характеризуется значительной неопределенностью. Это обусловлено трудной кристаллизацией гидратов в таких систем даже в автоклавных условиях. Образующийся гель С-А-S-Н способен вбирать в свою структуру различные примесные катионы и анионы, так же как и кристаллизующийся в этой системе тоберморит характеризуется высокой дефектностью и способен размещать в дефектах кристаллической решетки различные примеси [3]. Все это требует уточнения как в плане фазообразования, так и прочности образующегося материала.

Целью настоящей работе является изучение фазового состава и прочности известково-зольного прессованного автоклавированного материала в присутствии активизатора Na_2SO_4 и установления их взаимосвязи.

Сырьевые материалы

В эксперименте использовали электрофильтровую золу от сжигания кузнецких каменных углей марки Г на Новосибирской ТЭЦ – 5 (КУЗ), с содержанием несгоревшего угля 3,29 % (таблица 1). Кальциевая известь содержала около 79 % активных CaO и MgO и по основным показателям соответствовала извести третьего сорта по ГОСТ 9179 – 77. В отдельных составах использовался активизатор твердения Na_2SO_4 с содержанием основного вещества 98 %.

Таблица 1

Химический состав использованной каменноугольной золы ТЭЦ – 5

Наименование материала	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Сумма
КУЗ Новосиб. ТЭЦ-5	61,87	23,73	5,0	4,38	1,29	0,33	99,89

Методика эксперимента

Зола смешивалась с предварительно молотой известью в количестве 20 % в пересчете на активные CaO и MgO . В отдельные составы с водой затворения вводился активизатор твердения Na_2SO_4 в количестве 1 или 2 %. Сырьевая смесь увлажнялась, герметизировалась в полиэтиленовых пакетах и силосовалась при 60 °С в течение 2-4 часов. После этого из массы формовались образцы-цилиндры диаметром и высотой 50 мм при удельном давлении прессования 20 МПа. Которые запаривались в автоклаве при 0,8 МПа с изотермической выдержкой 8, 50 и 100 часов. После испытания образцов – цилиндров на прочность, отбирались пробы на анализ методами РФА и ДТА.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-3 с CuK излучением при напряжении на трубке в 40 кВ и токе 25 А. Термический анализ со скоростью 10 град/мин. производили на дериватографе системы «Paulik – Paulik – Erdey» в закрытом тигле и токе гелия для создания не окислительной среды и устранения влияния выгорания угольных остатков в золе.

Результаты и их обсуждение

ПРОЧНОСТЬ. Из рис. 1 видно, что с увеличением изотермической выдержки от 8 до 100 часов прочность бездобавочных известково-зольных составов неуклонно растет от 20 до 45,5 МПа. При введении в известково-зольную смесь 1 и 2 % Na_2SO_4 наблюдается перегиб в прочности при 50 часах автоклавирования, которая снижается пропорционально добавке при 100 часах изотермы. При этом основную прочность образцы с добавкой 2 % сульфата натрия набирают уже за первые 8 часов термообработки в автоклаве и далее не наблюдается её существенный рост. По сравнению с бездобавочным составом добавка 1 и 2 % сульфата натрия повышает прочность в 1,3 и 1,6 раза соответственно при 8 часах изотермы автоклавирования.

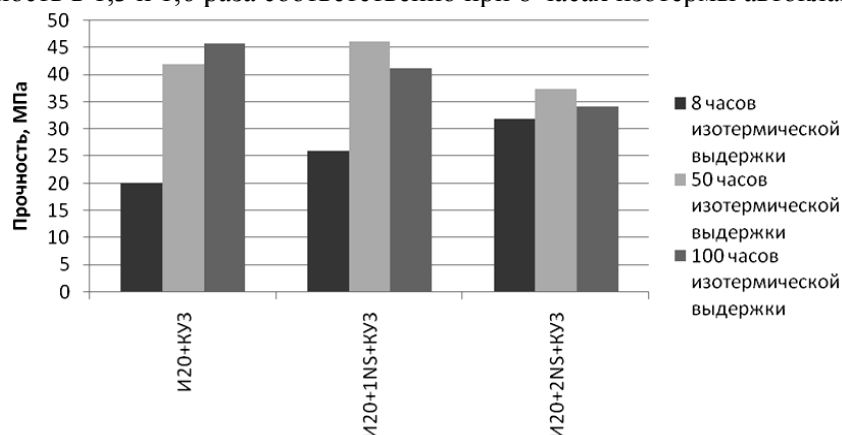


Рис. 1. Показатели прочности автоклавированных при давлении 0,8 МПа составов на золе НТЭЦ-5 в зависимости от времени изотермической выдержки и добавки Na_2SO_4

ФАЗОВИЙ СОСТАВ. Состав образовавшихся продуктов гидротермального синтеза в без добавочной композиции по данным РФА (рис. 2) представлен следующими основными фазами: 8 часов изотермы (рентгенограмма № 1) – остаточный портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,91; 2,63; 1,80), остаточный кварц золь SiO_2 (4,27; 3,35; 2,28; 1,80), синтезированный тоберморит (11,48; 5,41; 3,08; 2,98; 2,79), остаточный кальцит (3,04; 2,28; 1,93). Помимо указанных фаз, имеются отражения гидрогранатов: катоит – 5,10; 2,79; 2,28; 1,67 и железосодержащего гидрограната – 3,08; 2,74; 1,62. Возможно присутствие фаз С-S-H (I и II) – пики 3,07 и 2,80, однако отражения при малых углах для этих фаз отсутствуют ($12,5$ и $9,80 \cdot 10^{-10}$ м.). При увеличении изотермы до 100 часов в без добавочном составе (рентгенограмма № 2) портландит исчезает, доля кварца уменьшается, увеличивается доля тоберморита, однако интенсивность не всех пиков тоберморита, изменяется пропорционально – пик 5,41 уменьшается, 2,98 остается неизменным, а пики 11,60 и 3,08 – увеличиваются.

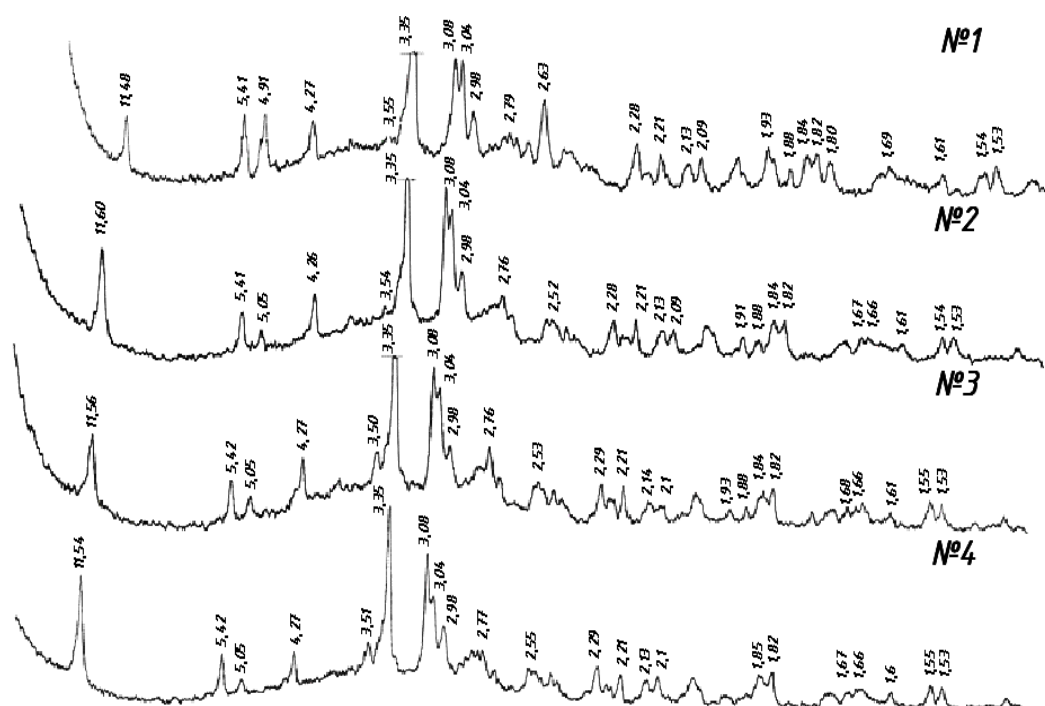


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ – 5 и 20 % извести, при: № 1-8 часах изотермической выдержки; № 2-100 часах изотермической выдержки; № 3-8 часах изотермической выдержке с дополнительным введением 2 % Na_2SO_4 ; № 4-100 часах изотермической выдержке с дополнительным введением 2 % Na_2SO_4

Вместо пика 2,79 появляется пик 2,76. Следует обратить внимание на значительное отклонение 11-ангстремного пика от 11,3 до $11,60 \cdot 10^{-10}$ м. Пики катоита перерождаются в отражения железосодержащего гидрограната – 5,045; 3,08; 2,755; 1,62-1,63, хотя отдельные источники приписывают пик 2,76 так же катоиту. Кроме 1,1 нм тоберморита и возможно ксонотлита (3,07-3,08; 2,83; 2,70) пики других гидросиликатов кальция отсутствуют.

В присутствии 2 % активизатора Na_2SO_4 за 8 часов обработки (рентгенограмма № 3) достигается промежуточное содержание фаз по сравнению с 8 и 100 часами без добавочного состава кроме значительного увеличения пика 2,76. Его можно отнести к катоиту или железосодержащему гидрогранату. 100 часовая выдержка в присутствии 2 % Na_2SO_4 (рентгенограмма № 4) мало отличается от 100 часовой выдержки в системе без активизатора, кроме еще большего уменьшения доли кварца и описанных дополнений.

Анализ термограмм составов показывает, что по данным ДТА не удастся установить те или иные фазы. Поэтому качественный и количественный состав гидратов производили по данным ТГ и ДТГ. Правомерность такого подхода в аналогичных системах была доказана А. Рзем с соавторами [4]. Термический анализ бездобавочного состава после 8 часов автоклавирования (рис. 3) показывает ДТГ-эффект в области до 95°C , связанный с удалением адсорбционной влаги. Наблюдается присутствие гидрогранатов, выраженных небольшой потерей массы при 373°C .

Сильный ДТГ- эффект при 447 °С подтверждает присутствие остаточного портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В интервале температур 700-780 °С наблюдается разложение гидросиликатов кальция, кальцита, а также, вероятно, фазы С-А-S-H, дегидратация которой сопро сопровождается выраженным эндотермическим эффектом при 729 и потерей массы при 741°С. Тоберморитовая фаза, имеющая значительные отклонения отражения РФА от 11,3, представляет собой А1-тоберморит с другими примесями и поэтому имеет потерю массы при температуре 180 °С, значительно меньшей 240 °С [4].

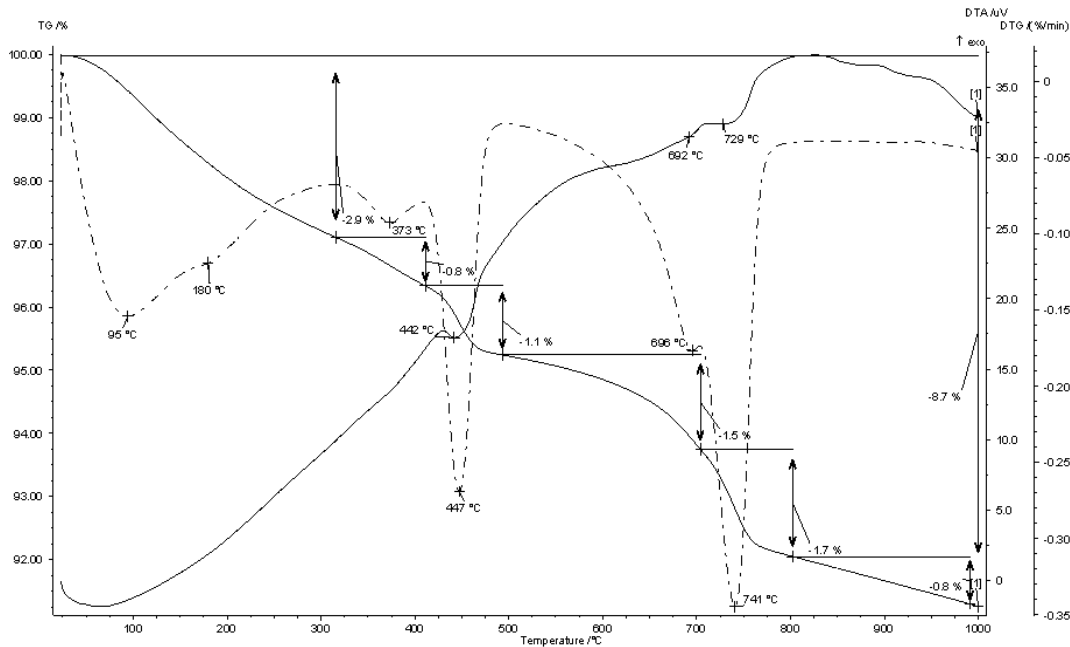


Рис. 3. Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20 % извести, при 8 часах изотермической выдержки

При увеличении изотермической выдержки до 100 часов на термограмме (рис. 4) наблюдается значительное увеличение эндозффекта при 86 °С и исчезновение остаточного портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, связанное с образованием большего количества гидратных фаз в результате гидротермального синтеза. Также об этом свидетельствует большая потеря массы, связанная с удалением адсорбционной влаги и потерей воды гелевидной части. Отмечается ДТГ-эффект гидрогранатов при 381°С. Потеря массы на эффектах 185 и 727 °С увеличивается до 2,4 %.

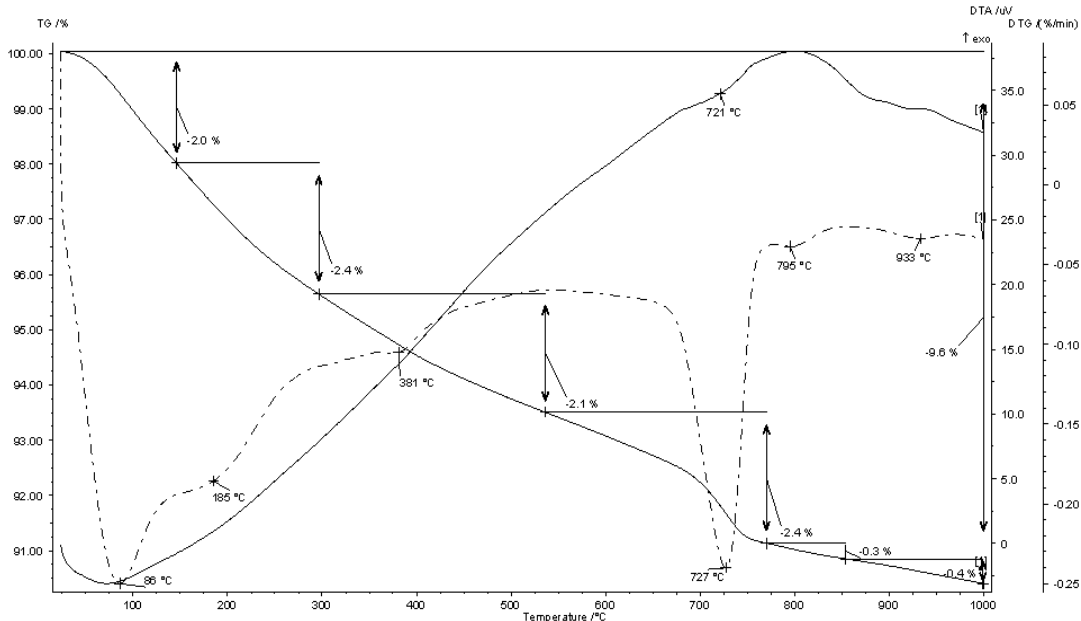


Рис. 4. Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20 % извести, при 100 часах изотермической выдержки

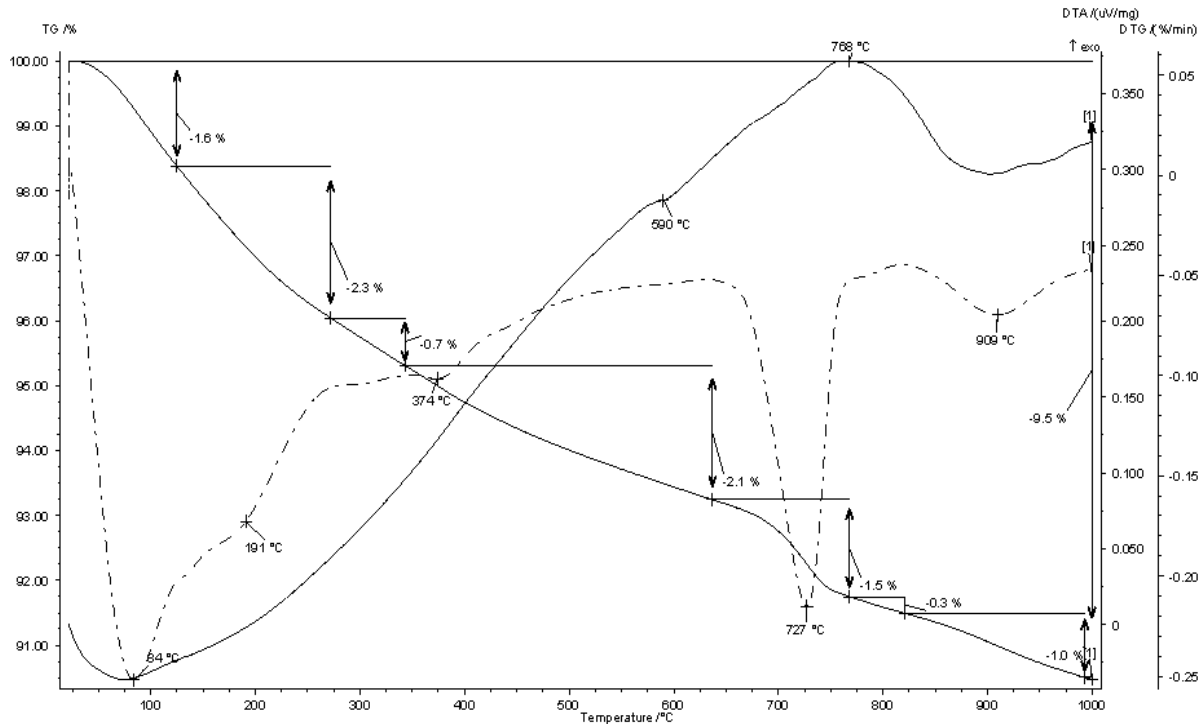


Рис. 5. Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20 % извести, при 8 часах изотермической выдержки с дополнительным введением 2 % Na_2SO_4

Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20 % извести, при 8 часах изотермической выдержки с дополнительным введением 2% Na_2SO_4 (рис. 5) мало отличается от термограммы без добавочного известково-зольного состава при 100 часах изотермической выдержки, что свидетельствует об активизации гидротермального синтеза в присутствии сульфата натрия. Однако с добавкой-активизатором доля фазы С-А-S-H уменьшается, если судить по потере массы на эндозффекте 727 °С

Взаимосвязь прочности и фазового состава камня исследованных композиций приведена на рис. 6.

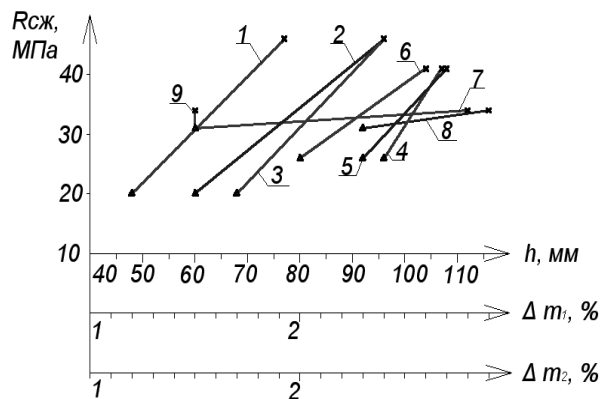


Рис. 6. Взаимосвязь прочности и содержания фаз в автоклавном камне, где 1, 4, 7 – изменение высоты пика тоберморита по данным РФА составов: 20 % извести + 80 % КУЗ; 20 % извести + 80 % КУЗ + 1 % Na_2SO_4 ; 20 % извести + 80 % КУЗ + 2 % Na_2SO_4 соответственно; 2, 5, 8 – изменение потери массы при 165 – 190 °С составов: 20 % извести + 80 % КУЗ, 20 % извести + 80 % КУЗ + 1 % Na_2SO_4 , 20 % извести + 80 % КУЗ + 2 % Na_2SO_4 соответственно; 3, 6, 9 - изменение потери массы при 725 – 740 °С составов: 20 % извести + 80 % КУЗ, 20 % извести + 80 % КУЗ + 1 % Na_2SO_4 , 20 % извести + 80 % КУЗ + 2 % Na_2SO_4 соответственно; Δ - 8 часов изотермической выдержки; х - 100 часов изотермической выдержки; h –высота пика тоберморита по данным РФА; Δm_1 – потеря массы в образце при 165 – 190 °С; Δm_2 – потеря массы при 725 – 740 °С

Из рисунка видно, что в бездобавочной композиции прочность возрастает как с увеличением пика тоберморита $11,5 \times 10^{-10}$ м по данным РФА, так и с увеличением потерь массы при 180-190 °С и 725-740 °С. Эффект потери массы при 180-190 °С связан с разложением Al-тоберморита, а при 725-740 °С отнесен нами к дегидратации геля С-А-S-H. Тогда в бездобавочной системе прочность камня возрастает как пропорционально количеству тоберморита, так и гелевидной фазы. Т.е. правы были и Калоузек и Тейлор.

Однако ситуация резко изменяется для композиции с добавкой-активизатором Na_2SO_4 . Так камень с 2 % Na_2SO_4 по данным РФА показывает превышение длины линии бездобавочного состава по данным РФА почти в 1,5 раза, а прочность при этом увеличилась лишь на 2-3 МПа при увеличении изотермы автоклавной обработки от 8 до 100 часов. Зато количество гелевидной фазы с потерей при 725-740 °С также не увеличилось (линия 9). Т.е. добавка стимулировала кристаллизацию тоберморита из гелевидной фазы, но прочность при этом не повысилась. И в этом случае – прав Тейлор.

Выводы

- Гидротермальная обработка при 0,8 МПа композиции из извести и кислой алюмосиликатной золы ТЭЦ приводит к синтезу алюминий замещенного тоберморита, гидрогранатов (катоит и алюмо-железистые) и гелевидной фазы С-А-S-H. Увеличение времени изотермической обработки от 8 до 100 часов принципиально не изменяет качественный фазовый состав, лишь количественно увеличивая отмеченные гидратные фазы (за исключением гидрогранатов), содержание которых возрастает пропорционально увеличивающейся прочности камня.
- Добавление в систему 1 и 2 % Na_2SO_4 значительно увеличивает скорость фазообразования. При этом 1 % добавки увеличивает пропорционально как содержание Al-тоберморита, так и геля С-А-S-H, а 2 % – способствуют увеличению синтеза Al-тоберморита, но не увеличивают содержание фазы С-А-S-H.
- Прочность камня из бездобавочной композиции на основе извести и кислой золы с увеличением времени изотермической обработки в автоклаве от 8 до 100 часов увеличивается пропорционально как количеству кристаллического тоберморита, так и гелевидной фазы С-А-S-H.
- Дополнительное введение добавки – активизатора в виде Na_2SO_4 способствует более полной кристаллизации тоберморита и значительному уменьшению фазы С-А-S-H. Прочность камня становится пропорциональной количеству гелевидной фазы.

Список литературы

1. Рамачандран В. С. Применение дифференциально-термического анализа в химии цемента. Под ред. В.Б.Ратинова. Пер. с англ. М. : Стройиздат, 1977. – 408 с.
2. Волженский А. В., Буров Ю. С., Виноградов Б. Н. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. – М. : Стройиздат, 1969. – 392 с.
3. Churakov S. V., Mandaliev P. Structure of the hydrogen bonds and silica defects in the tetrahedral double chain of xonotlite // Cement and Concrete Research.-2008.- Volume 38, Issue 3, Pages 300-311.
4. Ray A. Hydrothermally treated cement-based building materials. Past, present, and future // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, No. 11, pp. 2131-2135.

Овчаренко Геннадий Иванович – д.т.н., профессор, зав. кафедрой строительных материалов Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова.

Гильмияров Данил Игоревич – аспирант кафедры строительных материалов Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова.

Викторов Артем Викторович – аспирант кафедры строительных материалов Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова.

Фомичев Юрий Юрьевич – аспирант кафедры строительных материалов Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова.