

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПРОЧНОСТЬ СИЛИКАТНОГО КАМНЯ ИЗ ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНЫХ МАСС НА ОСНОВЕ КИСЛОЙ ЗОЛЫ ТЭЦ

Г.И. Овчаренко, Д.И. Гильмияров

Представлены результаты исследования прочности и фазового состава силикатного камня из каменноугольной золы после автоклавирования в течение 8,50 и 100 часов изотермы без добавок или с 1 и 2% Na₂SO₄. Показано, что основными новообразованиями являются алюминий замещенный тоберморит, ксонотлит, гидрогранат катоит, фаза С-А-S-Н. Прочность камня пропорциональна содержанию Al-тоберморита и фазы С-А-S-Н.

Ключевые слова: известково-зольная смесь, автоклавная обработка, фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

Система CaO-Al₂O₃(Fe₂O₃)-SiO₂-H₂O исследуется давно и представляет практический интерес при получении строительных материалов из известково-пуццолановых (зольных, шлаковых, метакаолиновых и прочих) вяжущих.

Фазовый состав продуктов гидратации на основе кислых алюмосиликатных зол или золошлаков ТЭЦ и извести, цемента и других вяжущих до сих пор характеризуется значительной неопределенностью. Это обусловлено трудной кристаллизацией гидратов в таких системах 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 и чаще - Al₂O₃, при этом такой тоберморит называют алюминий замещенным или Al-тоберморитом.

Еще в 1969 году Волженский А.В. в монографии [1] в автоклавированной системе из низкокальциевых топливных отходов и извести отмечал синтез гидрогранатов с небольшим количеством обволакивающей их гелевидной фазы, количество которой увеличивалось при активизации системы добавками гипса. Затем Куатбаев К.К. [2] для зол трех ТЭЦ Казахстана указал на синтез в таких системах CSH (1), тоберморита и гидрограната. Ray A. [3] показал, что гидрогранат является первичной кристаллической фазой при авто-

клавировании извести с добавками боя керамического кирпича или муллита, количество которой затем уменьшается по мере увеличения синтеза Al-тоберморита. В то же время в печати появляются работы, отрицающие синтез гидрогранатов в этой системе, а вместо Al-тоберморита называют фазу Al-тоберморито-гиролитовой [5].

Приоритет в обеспечении прочности материалов автоклавного синтеза этой системы Волженский А.В. отдавал наличию и количеству гелевидной гидратной фазы [1]. В то же время Калоузек Д. еще в 1951 году указал на пропорциональную зависимость между прочностью камня и величиной пика тоберморита по данным РФА [4].

В связи с изложенным, зола-известковая композиция представляет интерес как в плане выявления закономерностей фазообразования при автоклавном синтезе, так и в плане закономерностей обеспечения прочности материалов на её основе.

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 Na₂SO₄ с содержанием основного вещества 98%.

Таблица 1 – Химический состав использованной каменноугольной золы ТЭЦ – 5

Наименование материала	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O 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°C 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 $\text{CuK}\alpha$ излучением при напряжении на трубке в 40 кВ и токе 25 А. Термический анализ со скоростью 10 град/мин. производили на дериватографе фирмы «Paulik – Paulik - Erdey» в закрытом тигле и токе гелия для создания не окислительной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из рисунка 1 видно, что с увеличением изотермической выдержки от 8 до 100 часов прочность без добавочных известково-зольных составов неуклонно растет от 20 до 45,5 МПа. При введении в известь-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.

Состав образовавшихся продуктов гидротермальной синтеза в без добавочной композиции по данным РФА (рисунок 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 золы 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: катокит – 5,10; 2,79; 2,28; 1,67 и железосодержащего гидрограната – 3,08; 2,74; 1,62. Возможно присутствие фаз C-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.

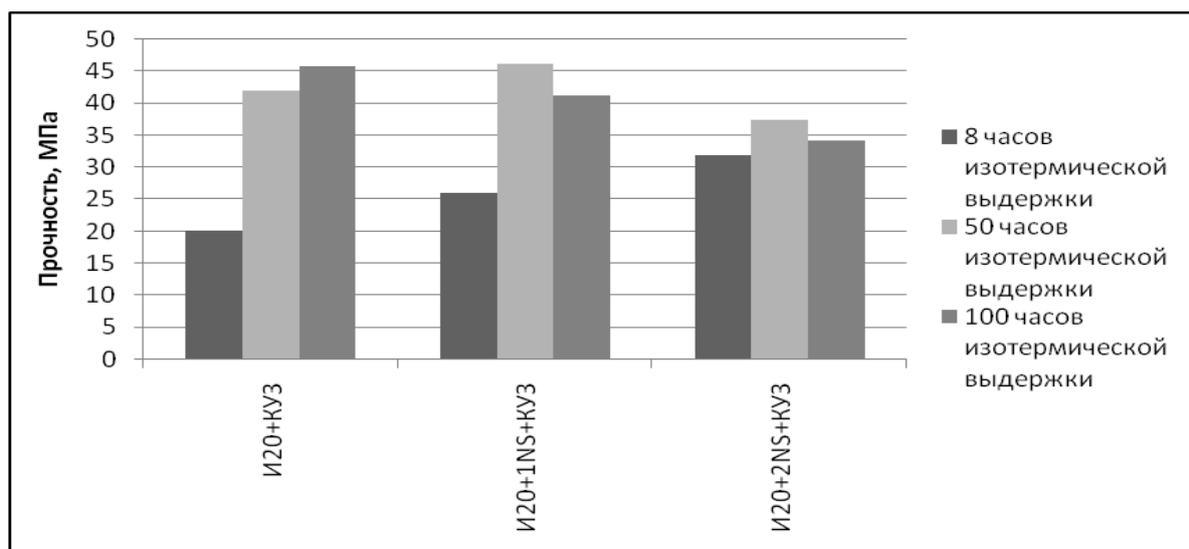


Рисунок 1 - Показатели прочности автоклавированных при давлении 0,8 МПа составов на золе НТЭЦ-5 в зависимости от времени изотермической выдержки и добавки Na_2SO_4

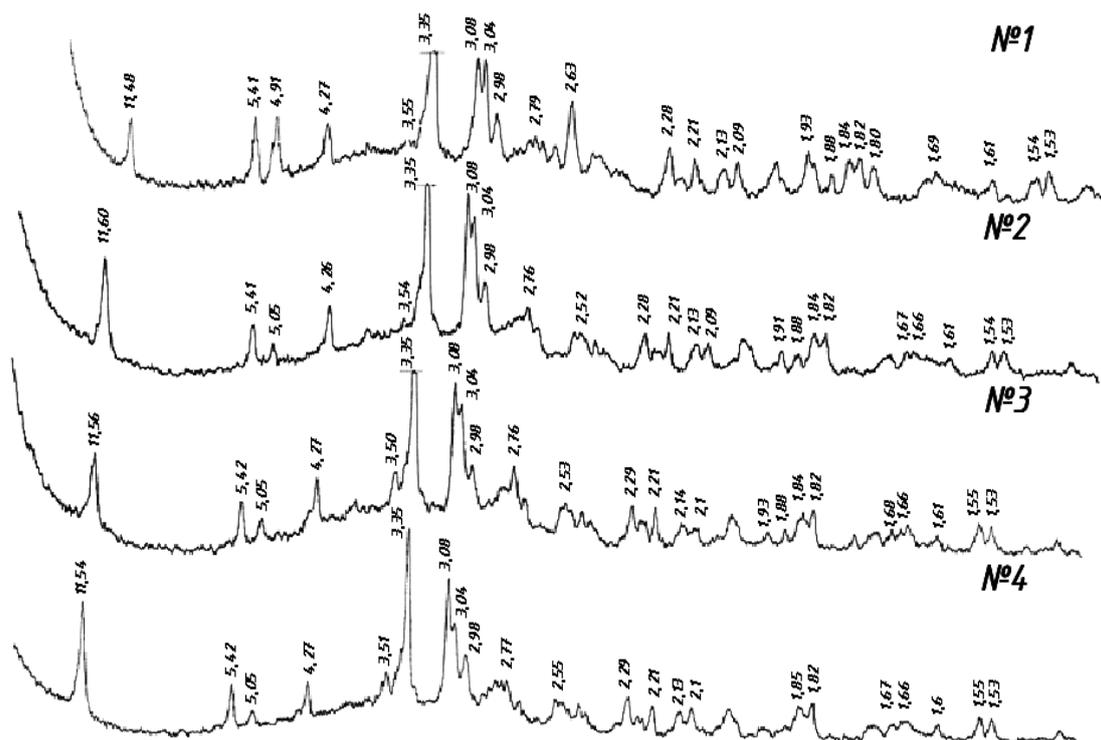


Рисунок 2 – Рентгенограммы продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20% извести, при: № 1 – 8 часах изотермической выдержки; №2 – 100 часах изотермической выдержки; № 3 – 8 часах изотермической выдержке с дополнительным введением 2% Na_2SO_4 ; № 4 - 100 часах изотермической выдержке с 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. Пик 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 термограммы состава на основе золы НТЭЦ – 5 при 8 часах изотермической выдержки (рисунок 3) показывает эндоэффект в области до 95°C , связанный с удалением адсорбционной влаги. Наблюдается присутствие гидрогранатов, выраженных не-

большим эндоэффектом при 373°C . Сильный эндотермический эффект при 447°C подтверждает присутствие остаточного портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В интервале температур $700 - 780^\circ\text{C}$ наблюдается разложение гидросиликатов кальция, кальцита, а также, вероятно, фазы С-А-S-H, дегидратация которой сопровождается выраженным эндотермическим эффектом при 741°C . Тоберморитовая фаза, имеющая значительные отклонения отражения РФА от 11,3, представляет собой Al-тоберморит с другими примесями и поэтому имеет потерю массы при температуре 180°C , значительно меньшей 240°C [3].

При увеличении изотермической выдержки до 100 часов на термограмме (рисунок 4) наблюдается значительное увеличение эндоэффекта при 86°C 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 эндоэффект гидрогранатов при 381°C . Потеря массы на эффектах 185 и 727°C увеличивается до 2,4%.

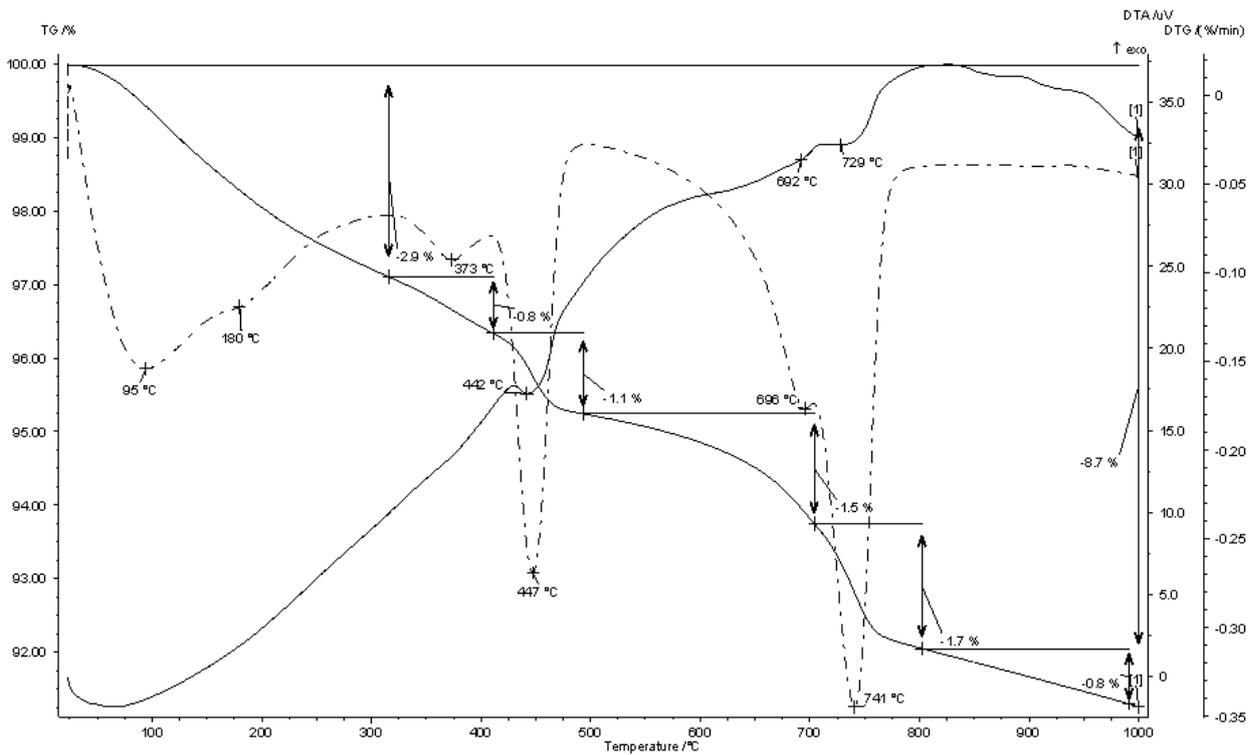


Рисунок 3 - Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20% извести, при 8 часах изотермической выдержки

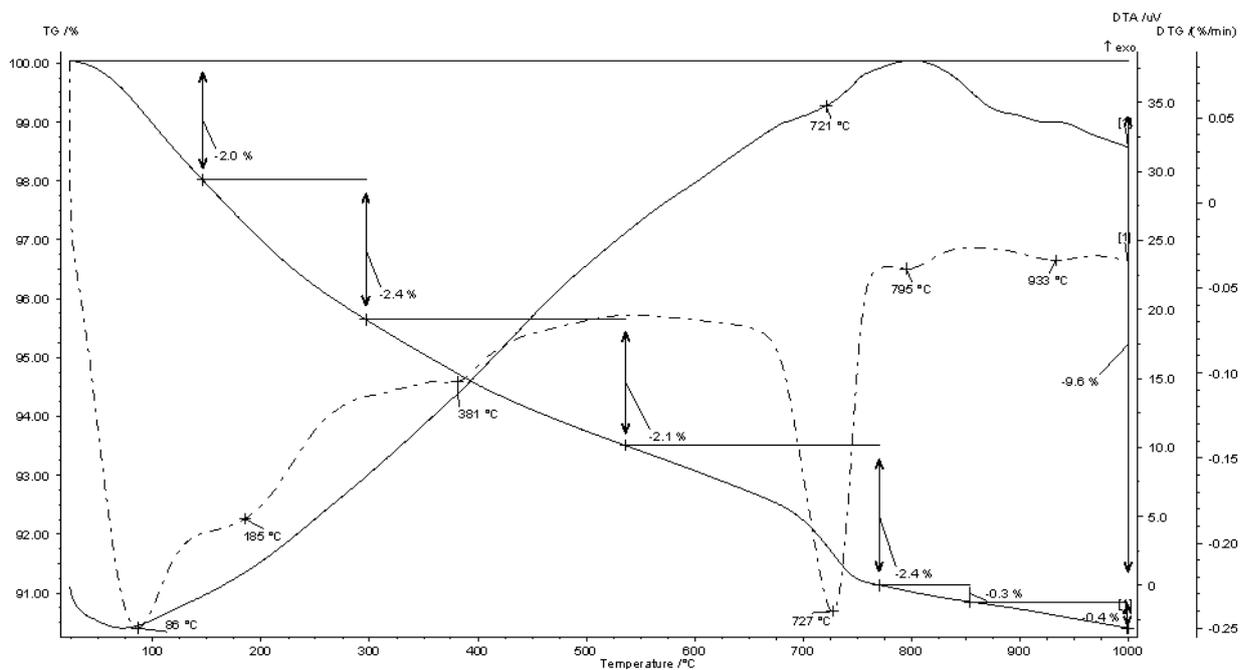


Рисунок 4 - Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20% извести, при 100 часах изотермической выдержки

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПРОЧНОСТЬ СИЛИКАТНОГО КАМНЯ ИЗ ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНЫХ МАСС НА ОСНОВЕ КИСЛОЙ ЗОЛЫ ТЭЦ

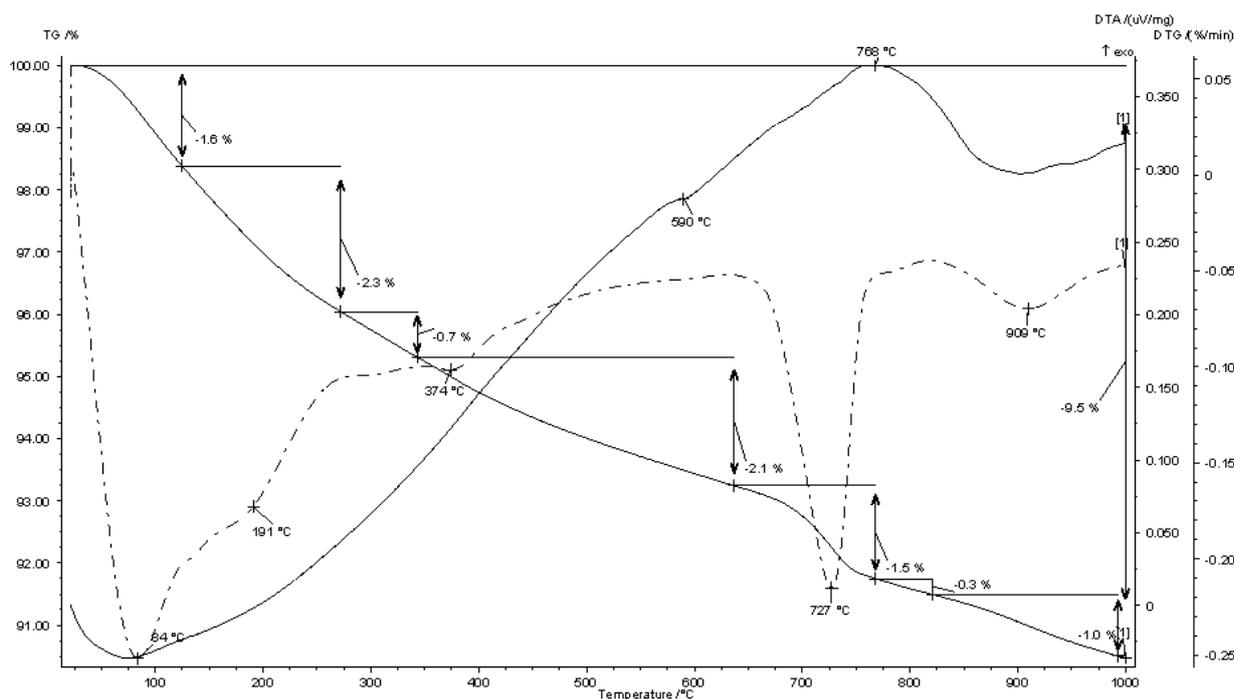


Рисунок 5 - Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20% извести, при 8 часах изотермической выдержки с дополнительным введением 2% Na_2SO_4

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

Оценка взаимосвязи прочности камня с содержанием в нем различных гидратных фаз (таблица 2) показывает, что она возрастает пропорционально увеличению основного отражения Al-тоберморита (11,5), увеличению потери массы как в области температур 180, так и 730°C, что свидетельствует о правильном отнесении этих эффектов к гидратным фазам. Это выполняется для бездобавочных систем, а так же для систем с активизатором Na_2SO_4 в количестве не более 1%. С добавкой 2% активизатора не все зависимости имеют место.

Таблица 2 - Взаимосвязь прочности и содержания фаз в автоклавном камне

Состав массы	Изотерма автоклавирования, час	Прочность камня, МПа	Высота пика 11,5 тоберморита (РФА), мм	Потеря массы DTG при 165-190°C, %	Потеря массы DTG при 725-740°C, %
20% Извести 80% КУЗ	8	20	48	1,5	1,7
20% Извести 80% КУЗ	100	46	77	2,4	2,4
20% Извести 80% КУЗ + 1% Na_2SO_4	8	26	Нет данных	2,3	2,0
20% Извести 80% КУЗ + 1% Na_2SO_4	100	41	Нет данных	2,7	2,6
20% Извести 80% КУЗ + 2% Na_2SO_4	8	31	60	2,3	1,5
20% Извести 80% КУЗ + 2% Na_2SO_4	100	34	112	2,9	1,5

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 фазы С-А-S-H. Увеличение времени изотермической обработки от 8 до 100 часов принципиально не изменяет фазовый состав, лишь количественно увеличивая отмеченные гидратные фазы (возможно за исключением гидрогранатов), содержание которых возрастает пропорционально увеличивающейся прочности камня.

Добавление в систему 1 и 2% Na₂SO₄ 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. Пропорциональная взаимосвязь между прочностью и содержанием гид-

ратных фаз сохраняется только для добавки 1% Na₂SO₄.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. - М.: Стройиздат, 1969. – 392 с.
2. Куатбаев К.К. Силикатные бетоны из побочных продуктов промышленности. - М.: Стройиздат, 1981.
3. Ray A. Hydrothermally treated cement-based building materials. Past, present, and future // Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2131–2135, 2002
4. Kalousek G. L. and Adams. M. J. Am. Concr. Inst. 23, 77–90 (1951).
5. Вольф А.В. Влияние фазового состава цементирующей связки на свойства автоклавного газозолотона. Автореф. дисс. канд. техн. наук. (05.17.11). Томск, 2008. -19 с.

Овчаренко Г.И. – д.т.н., профессор, Гильмияров Д.И. - аспирант, Алтайский государственный технический университет, E-mail: egogo1980@mail.ru.

УДК 666.952.2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИЛИКАТНОГО КАМНЯ ИЗ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЗОЛ ТЭЦ

Г.И. Овчаренко, Ю.Ю. Фомичев, В.Б. Францен

Представлены результаты исследования фазового состава высококальциевой золы, автоклавированной высококальциевой золы и силикатного камня из неё. Показано, что основными новообразованиями являются алюминий замещённый тоберморит, ксонолит, гидрогранаты, фазы С-S-H и С-А-S-H.

Ключевые слова: фазовый состав высококальциевой золы, автоклавная обработка.

ВВЕДЕНИЕ

Высококальциевые золы (ВКЗ) ТЭЦ на протяжении многих десятилетий привлекают внимание исследователей и производителей строительных материалов как потенциальное высококачественное местное сырьё.

Основным сдерживающим фактором для применения ВКЗ при производстве строительных материалов является наличие в золе свободной извести и периклаза, которые приводят к разрушению золотермальных материалов при своём позднем гашении. Радикальным способом подготовки ВКЗ для безопасного использования является её предварительная автоклавная обработка («гашение» ВКЗ в автоклаве) [1].

Ликвидация опасности деструктивных

процессов в золах из-за пережога переводит их из отходов теплоэнергетики в ценное сырьё для производства строительных материалов. Детальное изучение особенностей фазообразования в строительных материалах с применением ВКЗ от сжигания углей КАТЭКа с последующей их конкретизацией позволит предложить эффективные технологии получения различных строительных материалов (например, силикатного кирпича).

В связи с этим нами были исследованы фазовые составы: исходной пробы ВКЗ ТЭЦ-3 города Барнаула, «гашеной» в автоклаве этой ВКЗ, автоклавированного образца на основе «гашеной» ВКЗ, автоклавированного образца на основе «гашеной» ВКЗ с добавкой кварцевого песка.