

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% 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. Пропорциональная взаимосвязь между прочностью и содержанием гид-

ратных фаз сохраняется только для добавки 1% Na_2SO_4 .

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 золоматериалов 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.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИЛИКАТНОГО КАМНЯ ИЗ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЗОЛ ТЭЦ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для этого была отобрана проба высококальциевой электрофильтровой золы от сжигания бурого угля КАТЭКа на ТЭЦ-3 г. Барнаула с высокой основностью и высоким содержанием свободных СаО и MgO (таблицы 1 и 2). Содержание MgO в количестве 8,42%, K_k и $K_{осн}$ заметно выше средних значений для зол ТЭЦ углей КАТЭКа [1]. В качестве кварцевого песка использовался отмытый песок Власихинского карьера с содержанием кварца в пробе 98%.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходная проба золы в не увлажненном (сухом) состоянии в виде порошка предварительно запаривалась в автоклаве при давлении 1 МПа (10 атмосфер) в течение 6 часов. Из обработанной таким образом золы, а также из гашеной золы и молотого кварцевого песка прессовались образцы-цилиндры размером 50*50 мм при удельном давлении прессования 20 МПа с равномерной подачей нагрузки, которые затем запаривались в автоклаве при давлении 10 атмосфер (1,0 МПа) и 6 часах изотермической выдержки.

Фазовый состав определяли рентгенофазовым (РФА) и дифференциально-термическим (ДТА) методами. Пробы для рентгенофазового анализа последовательно обрабатывали абсолютным спиртом и ацетоном с целью прекращения гидратации, затем пробы высушивали при температуре 20°C, измельчали до прохождения через сито № 008 и подвергали анализу.

Термограммы (рисунок 1) получены съёмкой кривых на дериватографе фирмы «Paulik – Paulik - Erdey» в неокислительной среде, которая создавалась закрытым тиглем при скорости нагрева 10 град/минута. Рентгенофазовый анализ проводили на аппарате ДРОН-3 [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рентгенограмме исходной ВКЗ идентифицируется кварц (4,26; 3,34; 2,107; 1,543)·10⁻¹⁰ м, свободный СаО (2,769; 2,399; 1,697; 1,448)·10⁻¹⁰ м, периклаз (2,43; 2,10-2,11; 1,49)·10⁻¹⁰ м, кальцит (3,034; 2,283; 1,91; 1,62)·10⁻¹⁰ м, магнезит (2,107; 1,697; 1,49)·10⁻¹⁰ м, гематит (2,694; 2,536; 1,49)·10⁻¹⁰ м, магнетит (2,969; 2,536)·10⁻¹⁰ м, ангидрит (3,503; 2,867; 2,20)·10⁻¹⁰ м, C₄AF (7,356; 1,93)·10⁻¹⁰ м, мелилит (2,867; 2,461; 1,822; 1,768)·10⁻¹⁰ м. В области углов 15–18° θ имеются множественные суммирующиеся отражения, в которых можно ожидать наличие линий β-C₂S (2,77; 2,613)·10⁻¹⁰ м, а также различных по основности алюминатов и алюмоферритов кальция.

На рентгенограмме «гашеной» ВКЗ идентифицируется кварц (4,288; 3,34; 2,112; 1,546)·10⁻¹⁰ м, портландит (4,954; 3,117; 2,631; 1,931; 1,796)·10⁻¹⁰ м, свободный СаО (2,407; 1,70; 1,451)·10⁻¹⁰ м, периклаз (2,112; 1,492)·10⁻¹⁰ м, брусит (2,706; 1,796; 1,492)·10⁻¹⁰ м, магнезит (2,112; 1,700; 1,492)·10⁻¹⁰ м, кальцит (3,05; 2,293; 1,62)·10⁻¹⁰ м, гематит (2,543; 1,492)·10⁻¹⁰ м, магнетит (2,987; 2,543)·10⁻¹⁰ м, ангидрит (3,521; 2,869; 2,20)·10⁻¹⁰ м, C₄AF (7,413; 2,781; 2,631)·10⁻¹⁰ м, мелилит (2,869; 2,293; 1,825)·10⁻¹⁰ м.

На рентгенограмме автоклавированного образца из «гашеной» ВКЗ видны пики кварца (4,261; 3,34; 2,109; 1,543)·10⁻¹⁰ м, тоберморита (11,562; 3,089; 2,982; 2,019)·10⁻¹⁰ м, ксонотлита (2,824; 2,699; 1,844; 1,653)·10⁻¹⁰ м, брусита (4,777; 1,491)·10⁻¹⁰ м, периклаза (2,109; 1,491)·10⁻¹⁰ м, кальцита (3,043; 1,914)·10⁻¹⁰ м, гидрогранаты (катоит) Ca₃Al₂(SiO₄)_{3-x}(OH)_{4x}, где 1,5 < x < 3 (5,09; 4,41; 3,34; 3,08-3,06; 2,798; 2,71-2,76; 2,281)·10⁻¹⁰ м, магнезита (2,109; 1,699; 1,491)·10⁻¹⁰ м.

На рентгенограмме зольно-кварцевого образца идентифицируется кварц (4,266; 3,34; 2,461; 1,543)·10⁻¹⁰ м, тоберморит (11,493; 5,473; 3,089; 2,982; 2,768; 2,24; 2,007; 1,673),

Таблица 1 - Свойства использованной высококальциевой золы ТЭЦ-3

№ пробы	ТНГ, %	Сроки схватывания		Тонкость помола		Δt, °C	Содержание СаО _{св} , %			Основность Косн.
		Начало, мин.	Конец, мин.	Остаток на сите 008, %	S _{вд} , см ² /г		откр.	закр.	сумм.	
1	24,6	7	19.	8,7	3345	6,5	5,41	0,22	5,63	1,45

Таблица 2 – Химический состав золы ТЭЦ-3

Наименование материала	П.П.П.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Сумма	K _k	Косн
ВКЗ проба 1	5,94	26,99	6,89	11,57	36,73	8,42	1,72	98,26	1,93	1,45

Примечание: коэффициент качества K_k определен по ГОСТ 3476-74 «Шлаки доменные и электро-термофосфорные для производства цемента». Косн. – по П.И.Божену.

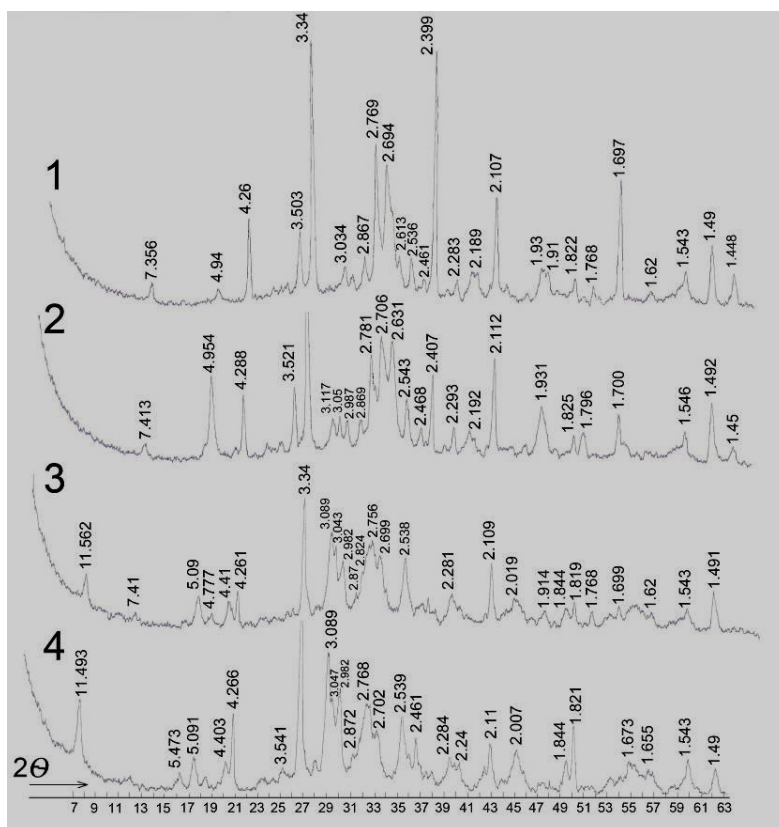


Рисунок 1 – Рентгенограммы: 1 – Исходная ВКЗ ($\text{CaO}_{\text{св}} = 5,41\%$); 2 – «Гашеная» ВКЗ; 3 – автоклавированный образец из «гашеной» ВКЗ; 4 – автоклавированный зольно-кварцевый образец

ксонотлит ($2,702; 1,844; 1,655$)- 10^{-10} м, гидрогранаты (катоит) ($5,09; 4,41; 3,34; 3,08-3,06; 2,798; 2,71-2,76; 2,281$)- 10^{-10} м, кальцит ($3,047; 2,284$)- 10^{-10} м, брусит ($4,792; 2,11; 1,49$)- 10^{-10} м, периклаз ($2,11; 1,49$)- 10^{-10} м, магнезит ($2,11; 1,49$)- 10^{-10} м [3].

После гидратации исходной золы в автоклаве на рентгенограмме наблюдается снижение дифракционных максимумов в диапазоне $2,399 - 3,00 \cdot 10^{-10}$ м, что свидетельствует о частичной гидратации свободного CaO и клинкерных минералов исходной ВКЗ. Также появляются пики портландита. Заметного снижения пиков периклаза не наблюдается, хотя магнезит и образующийся брусит имеют близкие к периклазу отражения. Снижение пиков CaO значительно.

После автоклавной обработки образца из «гашеной» ВКЗ прослеживаются пики тоберморита, ксонотлита, гидрогранатов (катоита). CaO практически исчезает, пики периклаза, брусита и магнезита уменьшаются значительно. Также заметно снижаются пики кварца и ангидрита.

После автоклавной обработки зольно-кварцевого образца прослеживается увели-

чение пиков тоберморита. Пики периклаза, брусита и магнезита заметно снижаются, а пики CaO отсутствуют.

На термограмме исходной ВКЗ (рисунок 2) проявляется эндотермический эффект, начинающийся при 400°C с максимумом при 421°C и окончанием при 440°C , связанный с дегидратацией портландита и, возможно, брусита. Эндотермический эффект с потерей массы при 710°C можно отнести к возможному разложению магнезита. Это подтверждается данными РФА (рисунок 1) с основными отражениями магнезита: $2,737; 2,101; 1,697$. Двойной эндотермический эффект, начинающийся при 785°C с максимумами при 821°C и 867°C и окончанием при 900°C , связан с диссоциацией кальцита. Эндотермический эффект при 938°C с потерей массы при 961°C можно отнести к пиролизу (сублимации) п.п.п. золы в закрытом тигле.

На термограмме «гашеной» ВКЗ (рисунок 3) появляется эндотермический эффект с потерей массы при 270°C , связанный с дегидратацией тоберморита [4].

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИЛИКАТНОГО КАМНЯ ИЗ ВЫСОКОКАЛЬЦЕВЫХ ЗОЛ ТЭЦ

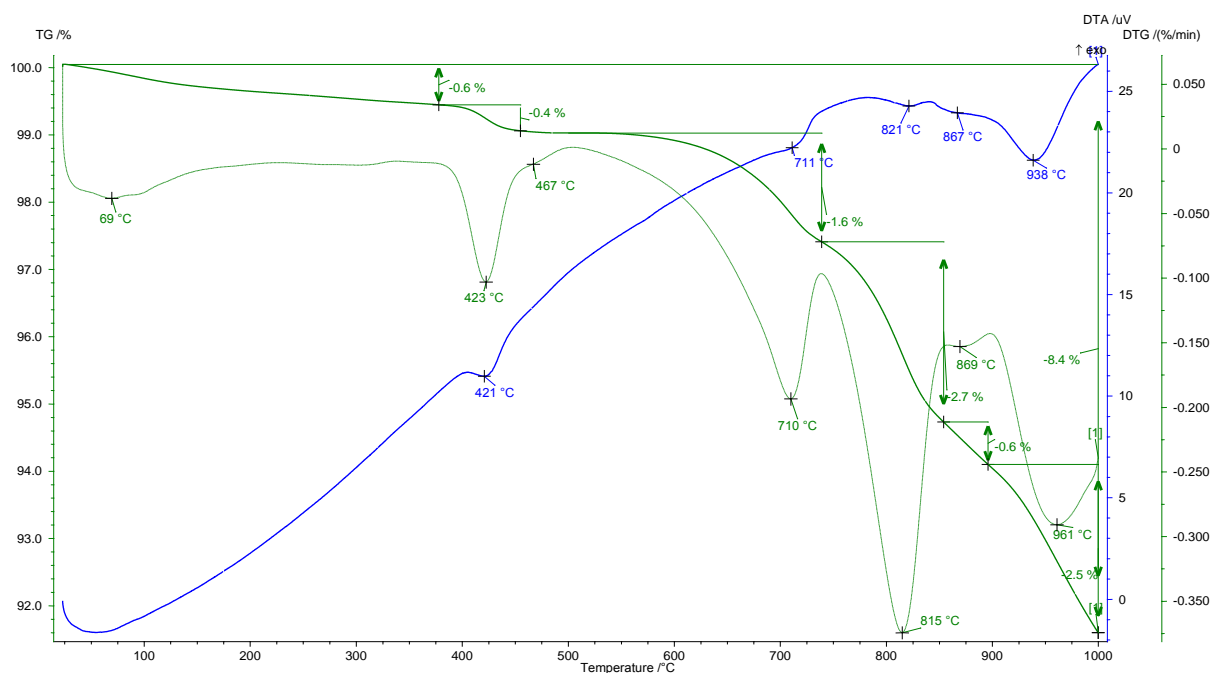


Рисунок 2 – Термограмма исходной ВКЗ ($\text{CaO}_{\text{св.}} = 5,41\%$)

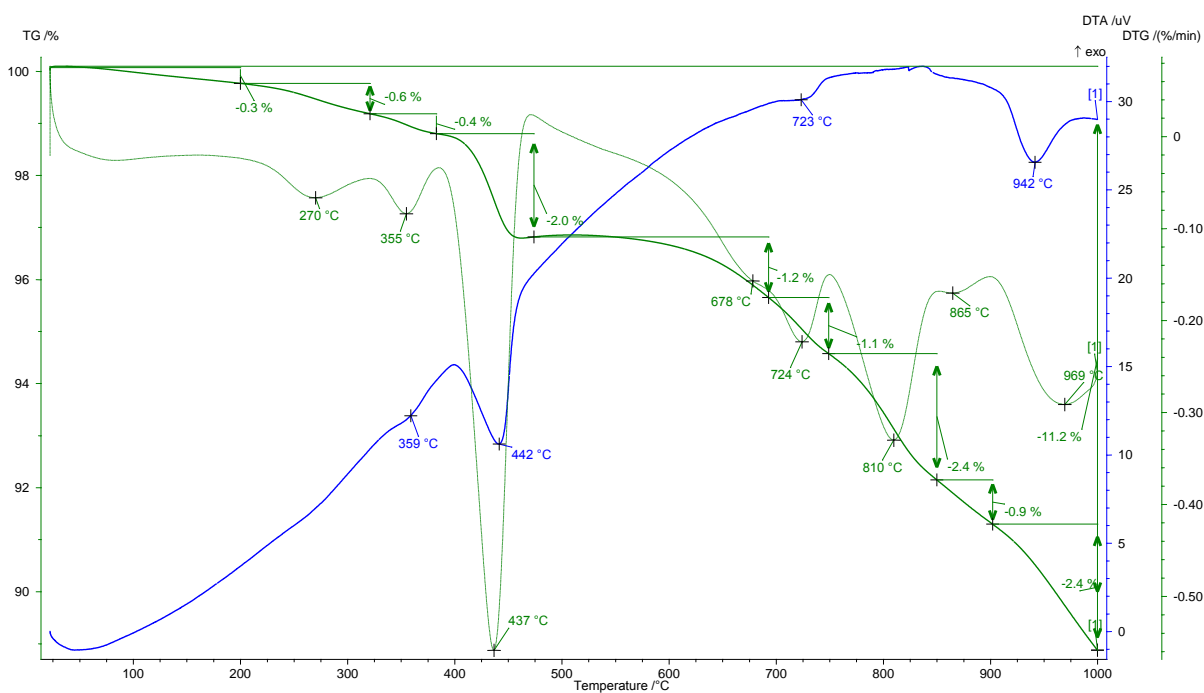


Рисунок 3 – Термограмма «гашеной» ВКЗ ($\text{CaO}_{\text{св.}} = 5,41\%$)

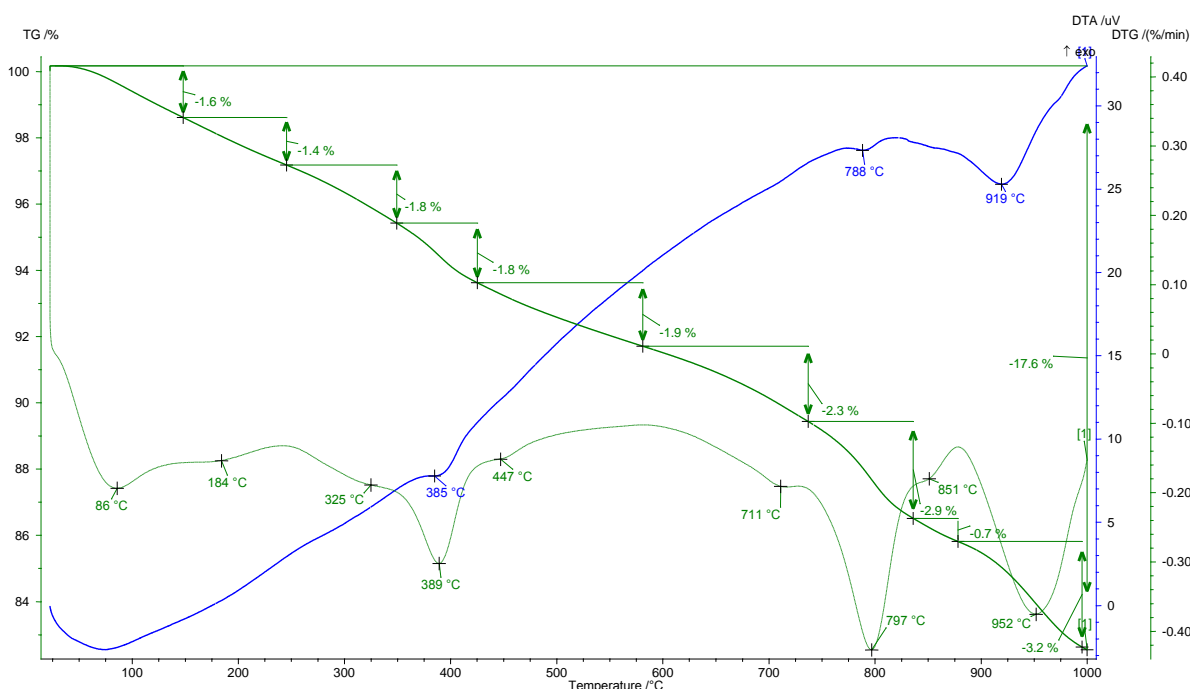


Рисунок 4 – Термограмма автоклавированного образца из «гашеной» ВКЗ ($\text{CaO}_{\text{св.}} = 5,41\%$)

Эндотермический эффект с максимумом при 359°C и потерей массы при 355°C , связан с дегидратацией гидрогранатов. Эндотермический эффект, начинающийся при 400°C с максимумом при 442°C и окончанием при 460°C , связан с дегидратацией портландита, количество которого значительно увеличилось по сравнению с исходной пробой ВКЗ. Эндотермический эффект при 678°C можно отнести к С-S-H, а 723°C - к возможному разложению магнезита и/или фазы С-A-S-H. Двойной эндотермический эффект с потерей массы при 810°C и 865°C связан с диссоциацией кальцита. Эндотермический эффект при 942°C с потерей массы при 969°C можно отнести к пиролизу (сублимации) п.п. золы в закрытом тигле.

На термограмме автоклавированного образца из «гашеной» ВКЗ (рисунок 4) отмечается синтез алюминий замещённого тоберморита (Al-тоберморита) (потеря массы при 184°C), гидрогранатов (катоита и алюмо-железистых) (потеря массы при 325°C и при 389°C), ксонотлита (потеря массы при 788°C). Эндотермический эффект с потерей массы при 447°C связан с дегидратацией брусита и/или остатков портландита. Эндотермический эффект с потерей массы при 711°C связан с диссоциацией магнезита и/или фазы С-A-S-H. Двойной эндотермический эффект с потерей массы при 797°C и 851°C связан с диссоциацией кальцита. Эндотермический эффект при 919°C с потерей массы при 952°C

можно отнести к пиролизу (сублимации) п.п. золы в закрытом тигле.

На термограмме автоклавированного зольно-кварцевого образца (рисунок 5) отмечается синтез Al-тоберморита в увеличенном количестве (потеря массы при 189°C), гидрогранатов (катоита и алюмо-железистых) (потеря массы при 320°C и при 391°C), ксонотлита (потеря массы при 776°C). Эндотермический эффект с потерей массы при 711°C связан с диссоциацией магнезита и/или фазы С-A-S-H, доля которых здесь уменьшается. Двойной эндотермический эффект с потерей массы при 793°C и 856°C связан с диссоциацией кальцита. Эндотермический эффект при 931°C с потерей массы при 946°C можно отнести к пиролизу (сублимации) п.п. золы в закрытом тигле.

ВЫВОДЫ

Таким образом, автоклавная обработка образцов, содержащих в своём составе «гашеную» ВКЗ ТЭЦ, позволяет свести к минимуму деструктивные явления в силикатном камне вследствие значительного снижения содержания свободных MgO и CaO .

При этом в основном синтезируются Al-тоберморит, ксонотлит, гидрогранаты (катоит и другие), фазы С-S-H и С-A-S-H. При введении в систему с «гашеной» ВКЗ кварца наблюдается заметное увеличение Al-тоберморита.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИЛИКАТНОГО КАМНЯ ИЗ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЗОЛ ТЭЦ

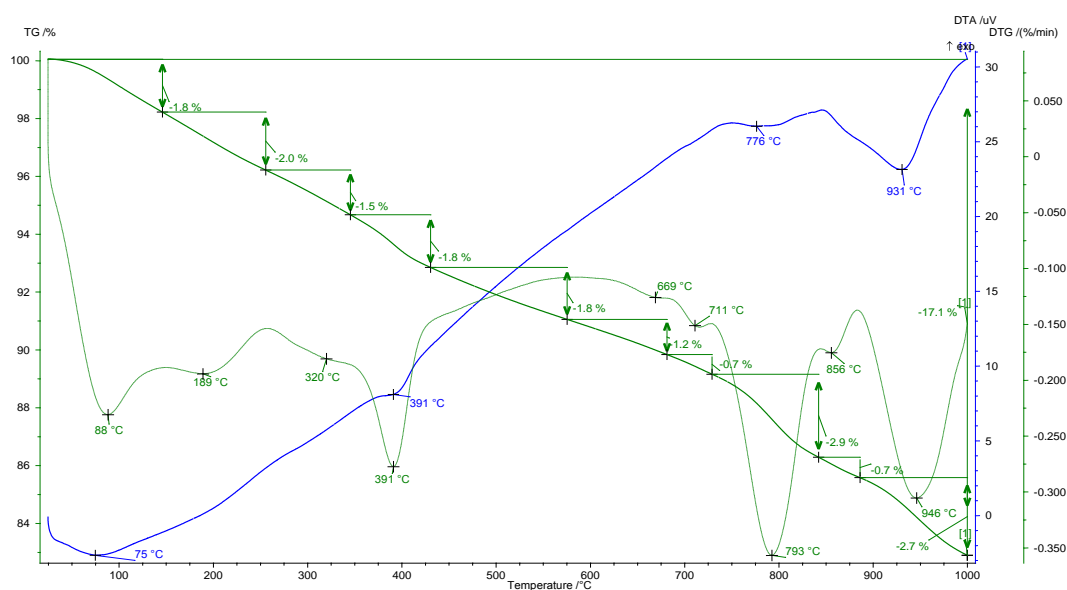


Рисунок 5 – Термограмма автоклавированного зольно-кварцевого образца

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчаренко Г.И. Зола углей КАТЭКа в строительных материалах. Изд-во Красноярского ун-та, 1991. – 180 с.
2. Овчаренко Г.И. Газобетоны на основе высококальциевых зол ТЭЦ / Г.И. Овчаренко, Ю.В. Щукина, К.П. Черных; АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2009. – 233 с.
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособ. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.

4. Рамачандран В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. Перевод с англ. – М.: Стройиздат, 1977. – 408 с.

Овчаренко Г.И. – д.т.н., профессор,
Фомичев Ю.Ю. – аспирант, **Францен В.Б.** – к.т.н., доцент, Алтайский государственный технический университет, E-mail: egogo1980@mail.ru.

УДК 666.972

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОРИСТОСТЬ БЕТОНА

Л.Г. Плотникова, А.П. Пичугин, Ю.А. Веригин

В статье изложены результаты исследования влияния условий твердения бетона на его пористость, как общую, так и открытую. Показано, что пропаривание бетона увеличивает пористость бетона, особенно открытую, в бетонах разных марок по прочности и удобоукладываемости.

Ключевые слова: бетонная смесь, бетон, тепловая обработка, плотность, пористость, водопоглощение.

ВВЕДЕНИЕ

Тепловая обработка бетона является эффективным средством ускорения производства и широко применяется в технологии сборного железобетона. Она во многом определяет конечные физико-технические свойства бетона. При выборе режима тепловой обработки следует исходить не только из необходимости в ускорении процессов гидрата-

ции, но и учесть его влияние на формирование структуры материала, его пористости.

Степень заполнения объема бетона твердым веществом является его существенной физической характеристикой, от которой зависят почти все основные технические свойства – прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, коррозионная стойкость, теплопроводность[1].