

УДК 666.952.2

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПРОЧНОСТИ АВТОКЛАВНОГО ПРЕССОВАННОГО МАТЕРИАЛА**

Г. И. Овчаренко, Д. И. Гильмияров, А. В. Викторов, 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  и по основным показателям соответствовала извести третьего сорта по ГОСТ 9179 – 77. В отдельных составах использовался активизатор твердения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с содержанием основного вещества 98 %.

Таблица 1

**Химический состав использованной каменноугольной золы ТЭЦ – 5**

Наименование материала	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	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  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . В отдельные составы с водой затворения вводился активизатор твердения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{CuK}$  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 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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.

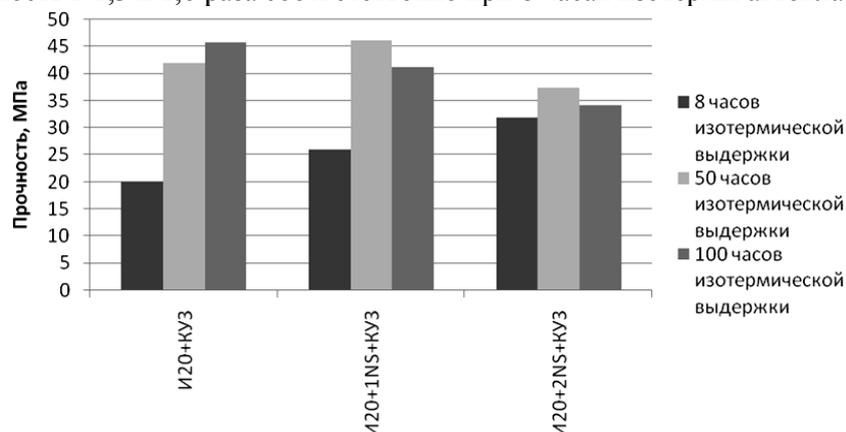


Рис. 1. Показатели прочности автоклавированных при давлении 0,8 МПа составов на золе НТЭЦ-5 в зависимости от времени изотермической выдержки и добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**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  $\text{SiO}_2$  (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.

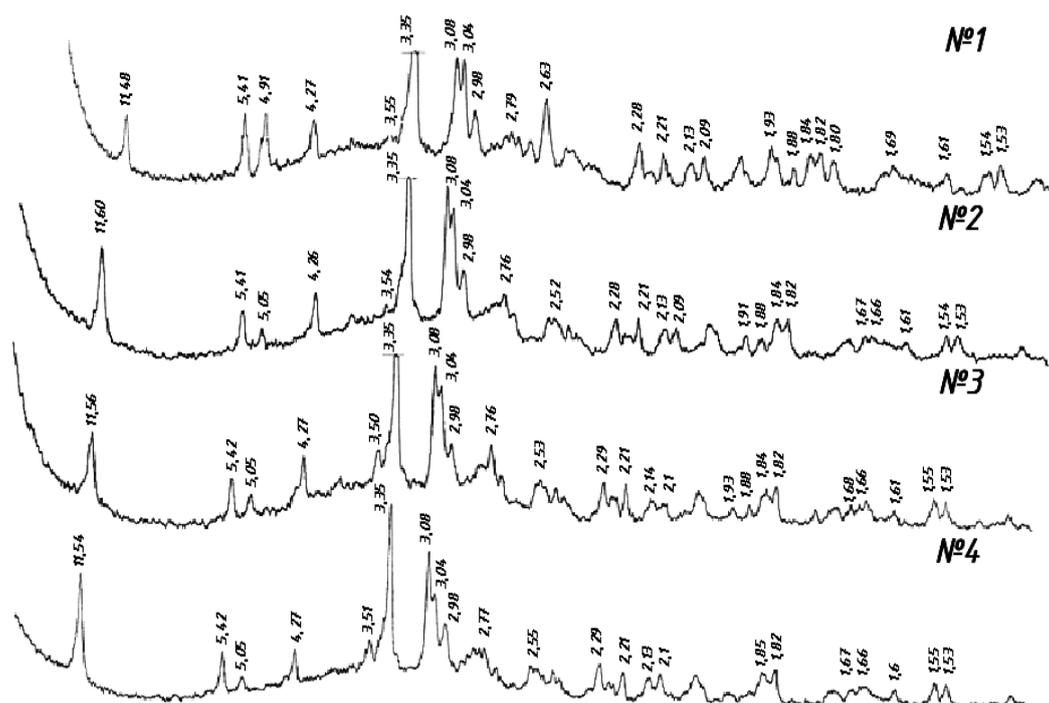


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ – 5 и 20 % извести, при: № 1-8 часах изотермической выдержки; № 2-100 часах изотермической выдержки; № 3-8 часах изотермической выдержке с дополнительным введением 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; № 4-100 часах изотермической выдержке с дополнительным введением 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (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  $95^\circ\text{C}$ , связанный с удалением адсорбционной влаги. Наблюдается присутствие гидрогранатов, выраженных небольшой потерей массы при  $373^\circ\text{C}$ .

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 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].

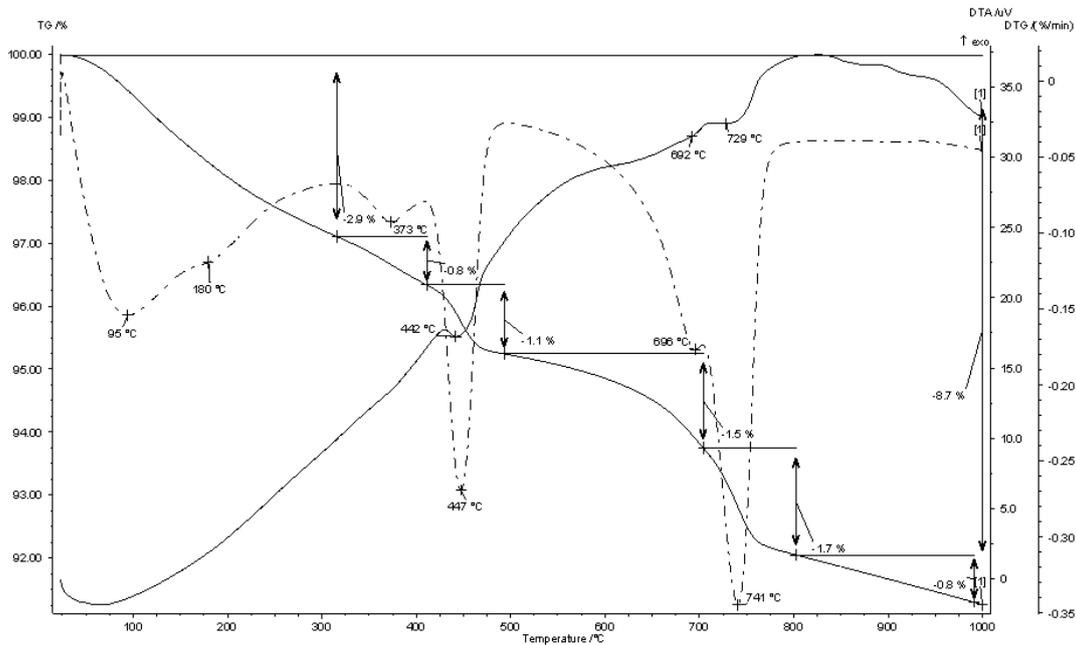


Рис. 3. Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20 % извести, при 8 часах изотермической выдержки

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 %.

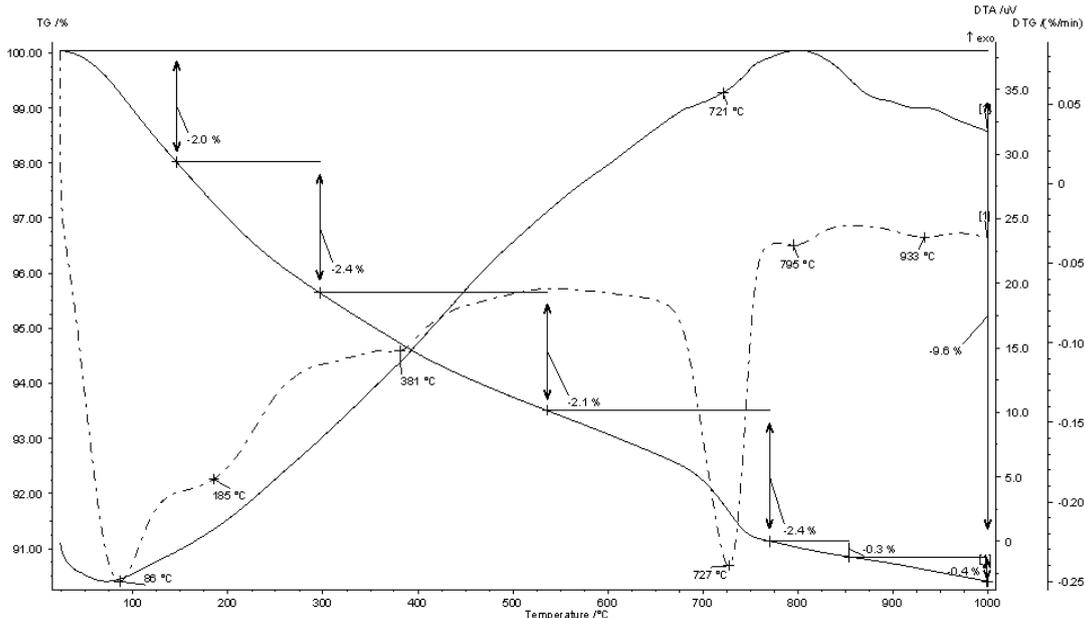


Рис. 4. Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20 % извести, при 100 часах изотермической выдержки

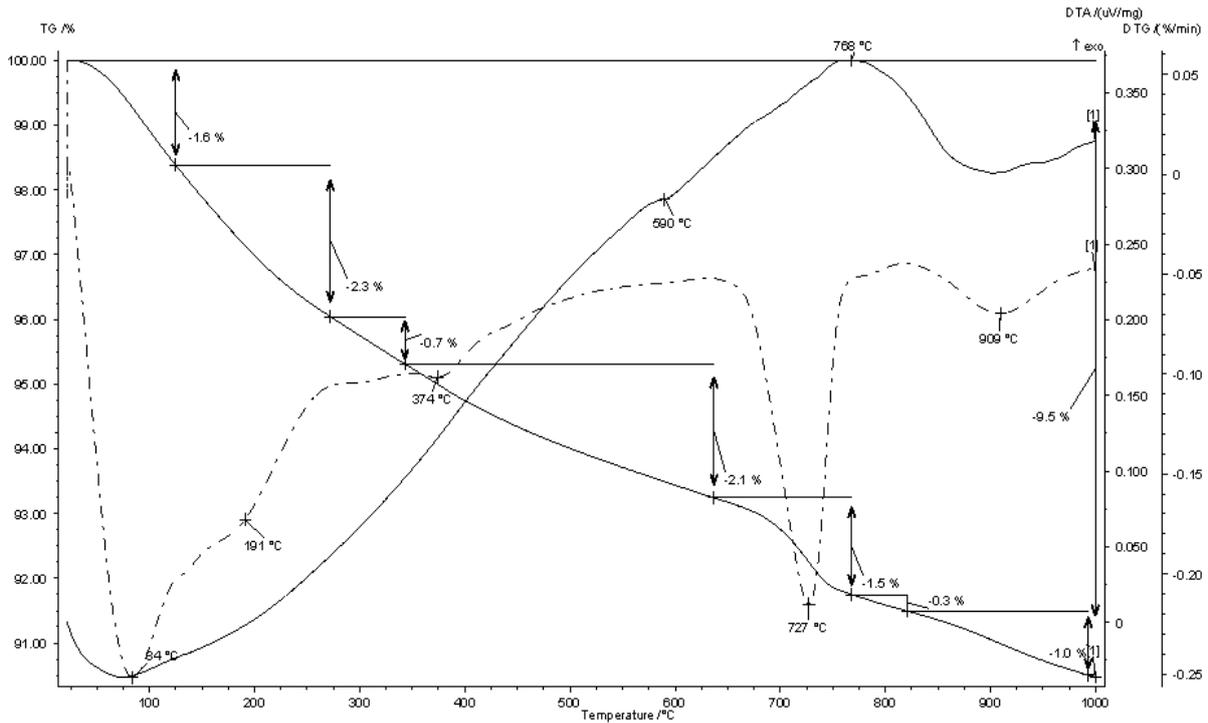


Рис. 5. Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20 % извести, при 8 часах изотермической выдержки с дополнительным введением 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Термограмма продуктов гидратации образцов на основе золы НТЭЦ - 5 и 20 % извести, при 8 часах изотермической выдержки с дополнительным введением 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (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.

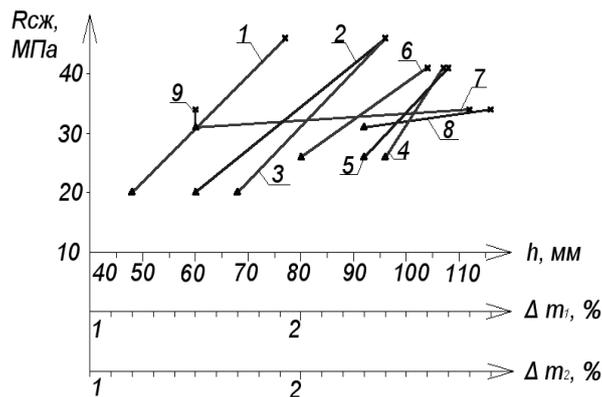


Рис. 6. Взаимосвязь прочности и содержания фаз в автоклавном камне, где 1, 4, 7 – изменение высоты пика тоберморита по данным РФА составов: 20 % извести + 80 % КУЗ; 20 % извести + 80 % КУЗ + 1 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 20 % извести + 80 % КУЗ + 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  соответственно; 2, 5, 8 – изменение потери массы при 165 – 190 °С составов: 20 % извести + 80 % КУЗ, 20 % извести + 80 % КУЗ + 1 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 20 % извести + 80 % КУЗ + 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  соответственно; 3, 6, 9 - изменение потери массы при 725 – 740 °С составов: 20 % извести + 80 % КУЗ, 20 % извести + 80 % КУЗ + 1 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 20 % извести + 80 % КУЗ + 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  соответственно;  $\Delta$  - 8 часов изотермической выдержки; х - 100 часов изотермической выдержки; h –высота пика тоберморита по данным РФА;  $\Delta m_1$  – потеря массы в образце при 165 – 190 °С;  $\Delta m_2$  – 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-Н. 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Так камень с 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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-Н. 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 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  значительно увеличивает скорость фазообразования. При этом 1 % добавки увеличивает пропорционально как содержание Al-тоберморита, так и геля С-А-S-Н, а 2 % – способствуют увеличению синтеза Al-тоберморита, но не увеличивают содержание фазы С-А-S-Н.
- 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-Н.
- Дополнительное введение добавки – активизатора в виде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  способствует более полной кристаллизации тоберморита и значительному уменьшению фазы С-А-S-Н. 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.