

На правах рукописи

ВОЛЬФ Анна Владимировна

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА
ЦЕМЕНТИРУЮЩЕЙ СВЯЗКИ НА СВОЙСТВА
АВТОКЛАВНОГО ГАЗОЗОЛОБЕТОНА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2008

Работа выполнена на кафедре «Строительные материалы» Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Козлова Валентина Кузьминична

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Лотов Василий Агафонович

кандидат технических наук
Барсуков Сергей Викторович

Ведущая организация: НИИ строительных материалов при Томском государственном архитектурно-строительном университете

Защита состоится «9» декабря 2008 года в 14.00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 43.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан « 6 » ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В условиях глобального развития тепловой энергетики, базирующейся на использовании твердого топлива, возникает вопрос об утилизации золы-уноса и золошлаковых отходов тепловых электростанций. В настоящее время в нашей стране и за рубежом проводится большая работа по изучению возможности комплексного использования зол в различных отраслях промышленности.

В производстве строительных материалов предусматривается преимущественное развитие технологий, обеспечивающих снижение стоимости, материалоемкости и трудоемкости строительства, а также повышение теплозащитных свойств получаемых изделий. С этих позиций развитие получают эффективные строительные материалы автоклавного твердения, такие как ячеистобетонные изделия, изготавливаемые по энергосберегающей технологии. Автоклавная технология производства позволяет частично заменить постоянно возрастающие в цене традиционные вяжущие, такие как известь и, особенно, портландцемент, недефицитным сырьем – золами твердых топлив.

Определение минерального состава новообразований в цементирующей связке автоклавных и неавтоклавных газозолобетонов и учет их возможного влияния на свойства материала позволит правильно подойти к определению оптимального соотношения между компонентами в газобетонной смеси и выбору оптимального режима твердения.

Цель и задачи исследований. Цель работы – определение фазового состава цементирующей связки автоклавного газозолобетона с целью назначения оптимального количества низкокальциевой и высококальциевой золы, способа их введения в состав массы и технологических параметров производства газозолобетона с физико-механическими свойствами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие частные задачи исследований:

- изучить состав продуктов гидратации при повышенных температурах искусственных смесей синтезированного трехкальциевого алюмината и гидроксидов кальция и алюминия с сульфатными добавками при различном их соотношении;
- исследовать продукты взаимодействия смесей низкокальциевой золы с трехкальциевым алюминатом, известью и гипсом в гидротермальных условиях;
- изучить фазовые превращения в процессе гидратации высококальциевой золы в нормальных условиях и при автоклавной обработке;
- исследовать основные строительно-технические свойства полученного газозолобетона.

Научная новизна. 1. Выполнено системное изучение состава цементирующей связки автоклавных газозолобетонов, изготовленных с использованием низкокальциевых и высококальциевых зол, а также различных активизаторов газовыделения (известь, сульфат натрия).

2. Установлено, что цементирующая связка газозолобетон, получаемых с использованием низкокальциевых зол характеризуется следующими особенностями состава:

- в продуктах гидратации известково-зольных систем при повышенных температурах отсутствует гидрогранатовая фаза. Гидрогранаты образуются только в продуктах гидратации смесей низкокальциевой золы с C_3A (в количестве не менее 50%);
- при частичной замене песка золой основой цементирующего вещества, получаемого в гидротермальных условиях, является алюминийзамещенная гиrolито-тоберморитовая фаза, в составе которой также находится сульфат кальция;
- в продуктах гидратации известково-зольных и известково-цементных композиций не идентифицируется эттрингит, как самостоятельная фаза, при всех условиях гидратации.

3. В цементирующей связке газозолобетон, получаемых с использованием высококальциевых зол, сохраняется значительная часть привносимого с золой свободного оксида кальция негидратированной при твердении золоцементных композиций в нормальных условиях (до двух лет) и при пропаривании. Свободный оксид кальция полностью гидратируется только при запаривании. В числе первых продуктов гидратации образуется значительное количество эттрингита. В составе продуктов гидратации высококальциевых зол при повышенных температурах присутствует эттрингитоподобная высокотемпературная высокосульфатная гидроалюминатная фаза состава $Ca_2Al_2O_5 \cdot 2CaSO_4 \cdot nH_2O$.

4. Выявлено, что с повышением температуры в условиях автоклавной обработки ранее образовавшийся эттрингит не превращается в низкосульфатную AFm-фазу, а переходит в указанную эттрингитоподобную фазу.

5. Впервые в технологии автоклавного газозолобетона, получаемого с использованием низкокальциевых зол кузнечных углей, предложена в качестве активизатора газовой выделения газобетонной смеси добавка сульфата натрия.

Практическая значимость работы. На основании выполненных исследований разработаны рецептура сырьевых смесей и эффективная энергосберегающая технология получения конструкционно-теплоизоляционного газобетона с высокими и стабильными строительно-техническими свойствами на цементном вяжущем при частичной замене песка низкокальциевой или высококальциевой золой. Особенностью предлагаемой технологии является подготовка зольно-песчаного шлама, заключающаяся в подаче золы вместе с песком в мельницу мокрого помола. При этом предложенный активизатор вспучивания в виде сульфата натрия также вводится в мельницу мокрого помола. Полученный золопесчаный шлам с высококальциевой золой, содержащей свободный оксид кальция до 8,0%, сохраняет свою жизнеспособность в течение двух суток.

Изготовление газозолобетона по данной технологии позволяет снизить себестоимость 1 м³ материала в среднем на 20%.

Реализация результатов работы. Результаты проведенных исследований реализованы при выпуске опытно-промышленной партии конструкционно-

теплоизоляционного автоклавного газозолобетона, изготовленного с использованием низкокальциевой золы ТЭЦ-5 г.Новосибирска, образующейся от сжигания каменных углей Кузнецкого бассейна.

Испытания проведены на предприятии ООО «Завод стеновых блоков» г.Новосибирска.

На защиту выносятся:

- результаты изучения продуктов взаимодействия при повышенных температурах искусственных смесей трехкальциевого алюмината и гидроксидов кальция и алюминия с различными добавками;
- результаты изучения продуктов гидратации зольных систем с различными добавками в условиях автоклавной обработки;
- предложенная технология получения автоклавного газозолобетона и результаты опытно-промышленной апробации.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на десятых академических чтениях РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения», г. Казань, 2006 г.; на XIII Международном семинаре Азиатско-Тихоокеанской академии материалов (АТАМ) «Строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI века» НГАСУ, г. Новосибирск, 2006 г.; на Международной научно-практической конференции «Строительство -2007», Рост. гос. строительный ун-т, г. Ростов-на-Дону, 2007 г.; на Международной научно-практической конференции «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии», БГТУ, г. Белгород, 2007 г.; на 64 научно-технической конференции студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава АлтГТУ, г. Барнаул, 2006 г.

Публикации. По результатам работы опубликовано 9 научных публикаций, из них три статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, содержит 155 страниц машинописного текста, 22 таблицы, 32 рисунка, список литературы из 112 источников и 1 приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы и дается ее общая характеристика, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводится анализ литературы, посвященной особенностям использования зол тепловых электростанций в производстве газобетона. В работах Волженского А.В., Рояка С.М., Боженова П.И., Оямаа Э.Г., Савинкиной М.А., Иванова И.А., Козловой В.К., Овчаренко Г.И., Меренцовой Г.С., Свиридова В.Л., Плотниковой Л.Г., Каракулова В.М. и многих других, показано, что характерной особенностью зол является неоднородность их состава и свойств, выражающаяся в различии химического, минералогического, гранулометрического состава, количества несгоревших частиц топлива и т.д.

Неоднородность зол приводит к необходимости индивидуального подхода к каждой золе.

Анализ работ Калоусека Г., Эйка Х., Чаттерджи С., Джеффри И., Миджлея Г., Дош В., Хеллера Х., Лосье Г., Лафюма Г., Кравченко И.В., Регур М., Кузнецовой Т.В., Самченко С.В. и многих других, показывает отсутствие единого мнения о механизме и продуктах гидратации сложных кальцевоалюмо-силикатных систем. Низкокальциевые золы привносят в состав ячеистобетонной смеси дополнительное количество оксида алюминия в составе стеклофазы, а золы бурых углей кроме оксидов алюминия и железа в стеклофазе, вносят в состав смеси заметное количество алюминатов кальция и сульфата кальция в виде ангидрита. Кроме того, при взаимодействии извести с алюминиевой пудрой также образуются гидроалюминаты кальция. Приведенные факты не позволяют достоверно оценить влияние зол и смешанных вяжущих на их основе в различных условиях твердения на главные свойства материалов, такие как долговечность, коррозионная стойкость, прочность.

Во второй главе приведены основные характеристики сырьевых материалов, а также описание методов исследования. Для получения газозолобетона использовали:

- Низкокальциевые золы сухого отбора от сжигания каменных углей Кузнецкого бассейна, отобранные на ТЭЦ-5 г. Новосибирска. Исследования основных свойств и состава проб золы показали, что химический состав анализируемых зол достаточно однороден и характеризуется низким содержанием CaO , высоким содержанием диоксида кремния и полуторных оксидов (CaO 3,2–6,1 %, SiO_2 55,5–59,0%, Al_2O_3 25,7–26,7%, Fe_2O_3 5,9–8,9%). Фазовый анализ золы показал, что неорганическая часть по минеральному составу представлена в основном стекловидной фазой (стекло 70-75%, аморфизированное глинистое вещество 9-10%, кристаллическая фаза 7-9%, несгоревшее топливо 3,5–5,0%). Удельная поверхность различных проб зол от 2860 до 3840 $\text{см}^2/\text{г}$, остаток на сите №008 от 9,2 до 11,4 %, водопотребность от 40,4 до 42,3%.

- Высококальциевые золы сухого отбора от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна в парогенераторах с жидким шлакоудалением, отобранные на ТЭЦ-3 г. Новосибирска. Полученные в ходе исследований характеристики проб зол свидетельствуют о колебаниях их свойств: начало схватывания изменяется в пределах от 25 до 55 минут и конец – от 45 до 125 минут, остаток на сите № 008 колеблется от 2,5 до 5,6 %. Содержание свободного CaO находится в пределах от 3,4 до 8,0 %.

- Портландцемент М400 Д20 ОАО «Искитимцемент».

- Известь кальциевая III сорта, активность 71,2 %.

- В качестве кремнеземистого компонента использовали песок, отобранный из поймы реки Оби.

- Строительный гипс марки Г 5.

- Алюминиевая пудра ПАП-1.

- Сульфат натрия технический по ГОСТ 6318-77.

Исследование характеристик исходных материалов, контроль параметров технологии и готового материала осуществлялись по стандартным методикам.

В качестве исходного материала для исследований продуктов гидратации искусственных смесей были взяты синтезированный трехкальциевый алюминат и смеси гидроксидов кальция и алюминия в различном их соотношении. На их основе с добавками готовились смеси, запариваемые в лабораторном автоклаве при давлении 0,8 МПа по режиму 3+6+3ч. Мольное отношение количества добавок к оксиду алюминия в составе смесей варьировалось от 0,5 до 3.

Определение фазового состава золы, материалов на ее основе и новообразований искусственных смесей выполняли рентгенофазовым, дифференциально-термическим, а также рациональным химическим методами анализа. Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-3, условия съемки: интервал углов 2θ от 6 до 65° , излучение CuK_α , напряжение на трубке 24 кВ, сила тока анодной трубки 14 мА. Метод DTA осуществлялся с применением дериватографа системы Паулик Ф., Паулик М., Эрдеи Л. в неокислительной среде, создаваемой закрытым тиглем, параметры съемки: верхний температурный предел – 1000°C , скорость нагрева 10 град/мин. Идентификацию фаз осуществляли по общепринятым методикам. Сущность используемых методов рационального химического анализа базируется на избирательной растворимости продуктов гидратации в растворах борной кислоты и сахара. Рациональный химический анализ включал в себя определения: свободного оксида кальция – этилово-сахаратным методом, силикатов кальция – борнокислой вытяжкой, алюминатов кальция – сахарной вытяжкой.

В третьей главе с целью постепенного подхода к составам продуктов гидратации сложных многокомпонентных систем, какими являются смешанные цементно-зольнопесчаные ячеистобетонные смеси, изучались продукты гидратации искусственно подготовленных смесей C_3A с гипсом, гидроксидов кальция и алюминия в присутствии добавки сульфата кальция в условиях гидротермальной обработки, а также рассмотрены продукты разложения при повышенной температуре искусственно синтезированного этtringита. Показано, что в условиях гидротермальной обработки как синтезированного трехкальциевого алюмината, так и смеси гидроксидов кальция и алюминия, образуется идентичный продукт – кубический шестиводный гидроалюминат кальция

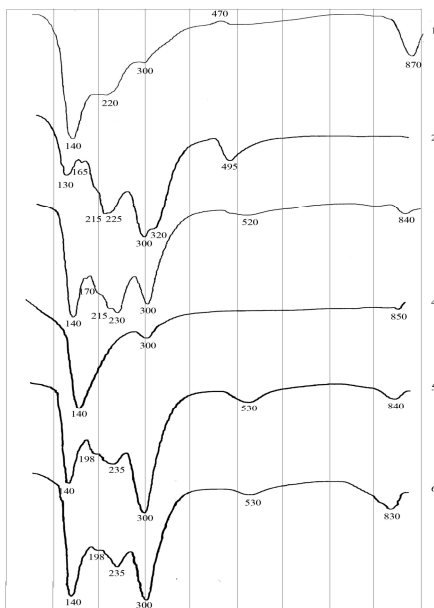


Рисунок 1 – Кривые DTA продуктов гидратации смесей гидроксидов кальция и алюминия с добавкой гипса при молекулярном соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaSO}_4$ равном: 1 – 3:1:3; 2 – 2:1:0,5; 3 – 2:1:1; 4 – 2:1:2; 5 – 1:1:0,5; 6 – 1:1:1.

($C_3A \cdot nH_2O$). При исследовании состава сульфатсодержащих гидратных фаз при повышенных температурах выявлено, что в смесях синтезированного C_3A с гипсом при высоких температурах не образуется высокосульфатная форма сульфогидроалюмината кальция, а при взаимодействии смесей гидроксидов кальция и алюминия с гипсом высокосульфатная форма образуется одновременно с низкосульфатной.

Анализ результатов дифференциально-термического анализа показывает, что в составе продуктов гидратации всех смесей имеется высокосульфатная сульфогидроалюминатная фаза, характеризующаяся эндотермическим эффектом при $140^\circ C$ (рис. 1). Кроме этой фазы в продуктах гидратации присутствует низкосульфатная гидроалюминатная фаза, характеризующаяся эндотермическим эффектом при температуре $200-215^\circ C$. Для смеси с соотношением компонентов 2:1:2, фаза, характеризующаяся эндотермическим эффектом при $140^\circ C$, является практически единственным продуктом взаимодействия.

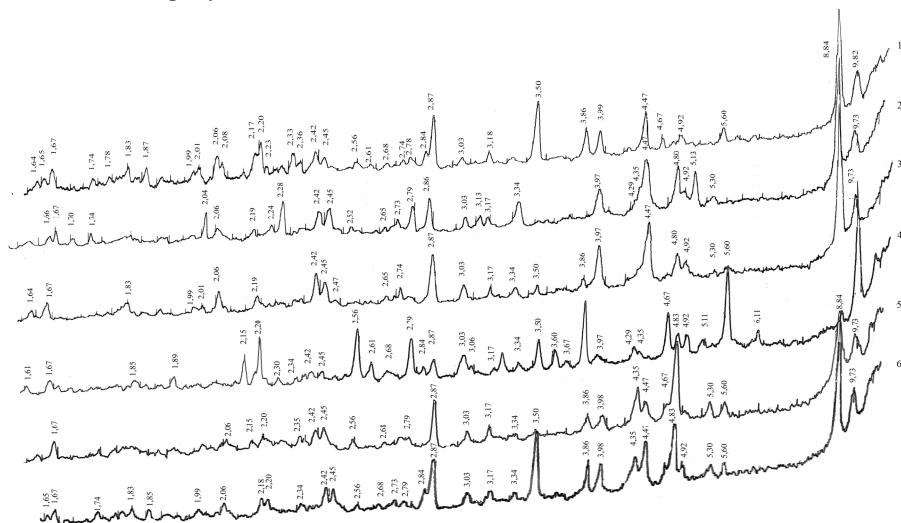


Рисунок 2 – Рентгенограммы продуктов гидратации смесей гидроксидов кальция и алюминия с добавкой гипса при молекулярном соотношении $CaO:Al_2O_3:CaSO_4$ равном: 1 – 3:1:3; 2 – 2:1:0,5; 3 – 2:1:1; 4 – 2:1:2; 5 – 1:1:0,5; 6 – 1:1:1.

На рентгенограммах (рис. 2) продуктов взаимодействия всех смесей (за исключением смеси с соотношением 2:1:2, кривая 4) преобладают дифракционные максимумы низкосульфатной гидроалюминатной фазы ($8,84$; $4,47$; $2,87 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$). Однако наличие эффектов высокосульфатного сульфогидроалюмината фиксируется на рентгенограммах всех запаренных смесей. На рентгенограмме продуктов взаимодействия смеси с соотношением компонентов 2:1:2 преобладают максимумы высокосульфатной сульфогидроалюминатной фазы ($9,73$; $5,60$; $3,88$; $2,56 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$), при этом происходит практически полное связывание реагирующих веществ.

По данным термогравиметрического метода анализа количество молекул гидратной воды в получающейся фазе равно 12. Весь CaO из состава такого соединения растворяется в 5% растворе H_3BO_3 , что свидетельствует о полном замещении групп OH^- ионами SO_4^{2-} .

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в условиях повышенных температур формируется двухсульфатная этtringитоподобная гидратная фаза состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которая имеет базисные отражения на рентгенограмме аналогичные дифракционным отражениям этtringита. Однако, такая фаза содержит практически в три раза меньшее количество гидратной воды, чем молекула этtringита.

Двухсульфатная сульфогидроалюминатная фаза может образоваться не только при взаимодействии гидроалюмината кальция с гипсом в условиях повышенных температур, но и при разложении этtringита, сформировавшегося в нормальных условиях.

Искусственно синтезированный этtringит, полученный при смешивании насыщенного раствора гидроксида кальция с раствором сульфата алюминия через 1 и 3 суток выдержки при постоянной температуре равной 60°C , запаривали в автоклаве при давлении 0,8 МПа.

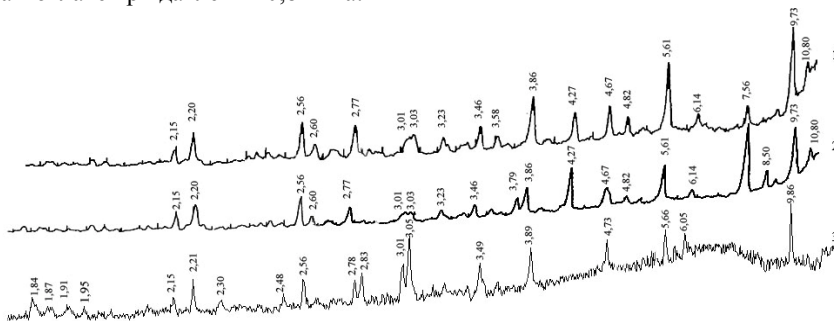


Рисунок 3 – Рентгенограммы этtringита, полученного при смешивании насыщенного раствора гидроксида кальция с раствором сульфата алюминия: 1 – 1 сутки; 2 – 3 суток; 3 – после запаривания.

На термограмме запаренного этtringита присутствует только два глубоких эндотермических эффекта, при 150 и 820°C . Первый эффект принадлежит высокотемпературной двухсульфатной фазе состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Второй эффект относится к CaCO_3 , образующемуся при карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидроксид кальция выделяется в процессе разложения этtringита и интенсивно карбонизируется в условиях автоклавной обработки. На рентгенограмме запаренного этtringита (рис. 3, кривая 3) основные дифракционные эффекты при $9,86$; $5,66$; $4,73$; $3,89$; $2,78$; $2,56$; $2,21 \cdot 10^{-1}$ нм принадлежат высокотемпературной этtringитоподобной фазе $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, появляются линии $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ значительной интенсивности при $6,05$; $3,49$; $3,01$; $2,83$; $1,84 \cdot 10^{-1}$ нм и линии CaCO_3 . Эффекты низкосульфатной гидроалюминатной фазы и несвязанного гидроксида алюминия на термограмме и рентгенограмме отсутствуют.

Петрографические исследования синтезированной в автоклавных условиях высокосульфатной фазы состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и запаренного этtringита показывают, что морфология сформировавшихся фаз идентична и представлена преимущественно игольчатой формой кристалла. Также в обоих препаратах присутствовали в небольшом количестве длинные призматические кристаллы, и наблюдалось расщепление кристаллов с образованием «двулистников». Средний показатель светопреломления кристаллов $n_{\text{ср}} = 1,464 \pm 0,004$, характерный для этtringита.

Высокосульфатные сульфогидроалюминатные фазы, образовавшиеся как в нормальных условиях, так и при повышенных температурах обладают низкой карбонизационной стойкостью. По результатам ДТА, РФА и петрографических исследований при степени карбонизации 85% указанные фазы полностью разрушаются с образованием карбоната кальция, сульфата кальция и гидроксида алюминия.

В четвертой главе исследован состав цементирующей связки автоклавного газозолобетона, изготовленного с использованием низкокальциевой и высококальциевой золы. По данным многих авторов в составе цементирующей связки автоклавных материалов, полученных с использованием зол и шлаков, может обнаруживаться небольшое количество гидрогранатов. В связи с этим, нами были исследованы продукты взаимодействия смесей низкокальциевой золы с трехкальциевым алюминатом, известью и гипсом в гидротермальных условиях; а также состав продуктов гидратации при повышенных температурах смесей трехкальциевого алюмината и гидроксидов кальция и алюминия с кремнеземом и минералами-силикатами, на примере β - C_2S .

На термограмме продуктов гидратации смесей C_3A с молотым песком в гидротермальных условиях имеется один глубокий эндотермический эффект гидрогранатовой фазы при 388°C (рис. 4, кривая 3). На кривой ДТА запаренной смеси C_3A с низкокальциевой золой при соотношении 1:5 имеется два значительных эндотермических эффекта при температурах 120 и 347°C . При увеличении количества C_3A в смеси до 50% на термограмме продуктов гидротермального синтеза исчезает эффект алюминийзамещенной гиrolито-тоберморитовой фазы при 120°C , и остается только эффект гидрогранатовой фазы при 363°C (кривая 5). Рентгенограмма указанных смесей характеризуется малым количеством пиков с низкой интенсивностью. Имеющиеся эффекты принадлежат кварцу и гидрогранатам ($2,80; 2,29 \cdot 10^{-1}$ нм).

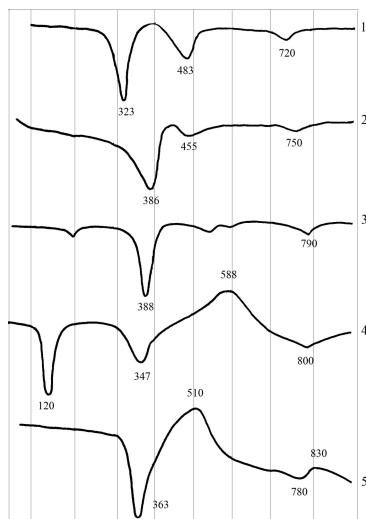


Рисунок 4 – Термограммы запаренных смесей: 1 – $\text{C}_3\text{A} + \beta$ - C_2S (1:1);

2 – $\text{C}_3\text{A} + \beta$ - $\text{C}_2\text{S} + \text{гипс}$ (1:1:0,5);

3 – $\text{C}_3\text{A} + \text{SiO}_2$ (4:1); 4 – $\text{C}_3\text{A} + \text{зола}$ (1:5);

5 – $\text{C}_3\text{A} + \text{зола}$ (1:1).

Разложение новообразований известково-песчаной смеси (рис. 5, кривая 1) при низких температурах характеризуется размытым эндотермическим эффектом на кривой ДТА. О наличии низкоосновных гидросиликатов тоберморитовой группы свидетельствует экзотермический эффект при 870°C. При таком же содержании СаО в составе запаренной известково-зольной смеси на термограмме появляется глубокий эндотермический эффект при температуре 120°C, но отсутствует тоберморитовый экзоэффект при 800-900°C. Такой низкотемпературный эндоэффект может быть отнесен к алюминийзамещенной гиrolито-тоберморитовой фазе. В смесях с более высокой основностью (содержание СаО выше 50%) на термограмме продуктов гидратации появляется эндотермический эффект несвязанного гидроксида кальция.

Эндоэффект при 120°C сохраняется в гидратированных известково-зольных системах при изменении соотношения компонентов и введении 5-10% добавки гипса, на кривой ДТА не появляется новых эффектов. Этот факт может быть объяснен тем, что значительная часть CaSO_4 в процессе гидратации может входить в состав гидросиликатных фаз, а также образовывать сульфатсодержащий алюминийзамещенный тоберморит.

При взаимодействии гидроксидов кальция и алюминия с добавкой кремниевой кислоты в условиях повышенных температур могут образоваться гидрогеленит, а также алюминийзамещенная гиrolито-тоберморитовая фаза, в состав которых может входить сульфат кальция.

Таким образом, в продуктах гидратации известково-зольных систем при повышенных температурах отсутствует гидрогранатовая фаза. Образование гидрогранатовых фаз в составе цементирующей связки возможно только на основе кубического гидроалюмината кальция и происходит более активно при взаимодействии C_3AH_6 с кремниевыми кислотами и менее активно с продуктами гидратации кальциевых солей кремниевых кислот.

При частичной замене песка золой основой цементирующего вещества автоклавного газозолобетона является алюминийзамещенная тоберморитовая фаза, в составе которой также находится сульфат кальция.

Изучение состава продуктов гидратации зол бурных углей проводилось с использованием золы с содержанием $\text{CaO}_{\text{своб.}}$, равным 8%. На кривой ДТА гидратированного зольного камня через 2 года твердения в нормальных условиях (рис. 6) имеется глубокий эндотермический эффект эттрингита при 140°C.

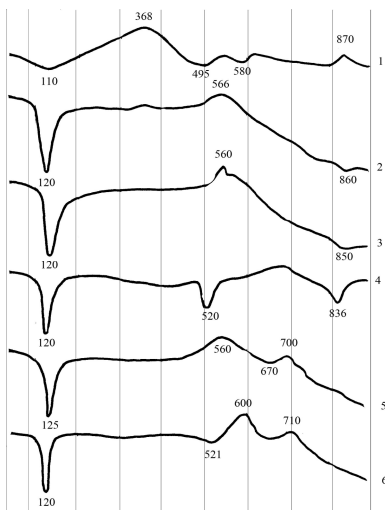


Рисунок 5 – Термограммы запаренных смесей: 1 – СаО+песок (1:9); 2 – СаО+ зола (1:9); 3 – СаО+ зола (1:3); 4 – СаО+ зола (1:1); 5 – СаО+зола+гипс (10:85:5); 6 – СаО+зола+гипс (25:65:10).

На кривой ДТА зольного камня, твердевшего 2 года в нормальных условиях, а затем запаренного в автоклаве наблюдается глубокий размытый эндотермический эффект в интервале температур 100–300°C, со сдвигом максимума в область 200°C. При указанных температурах возможна дегидратация образовавшихся при гидротермальной обработке гидросиликатных фаз, а также дегидратация высокотемпературных высокосульфатной (около 140°C фаза состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и низкосульфатной (около 200°C фаза состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) фаз. После автоклавирования резко сократились потери массы в размытом низкотемпературном эффекте, что свидетельствует об образовании гидратных фаз, содержащих меньшее количество воды.

Изменение характера эндотермического эффекта, соответствующего сульфогидроалюминатным фазам, после автоклавирования свидетельствует о происходящих изменениях состава этих фаз и подтверждает результаты, полученные с использованием искусственных смесей.

На рентгенограммах гидратированных проб золы с содержанием $\text{CaO}_{\text{своб}}$ равным 3,4 и 8,0%, твердевших в нормальных условиях в течение 28 суток и двух лет, сохраняются интенсивные дифракционные максимумы негидратированного оксида кальция (2,76; 2,39; $1,69 \cdot 10^{-1}$ нм). В зольном камне после пропаривания снижается интенсивность линий негидратированного $\text{CaO}_{\text{своб}}$, но совсем исчезают эти линии только после автоклавной обработки. При всех режимах твердения на рентгенограммах присутствуют интенсивные линии гидроксида кальция (4,90; $2,63 \cdot 10^{-1}$ нм), следовательно, образующийся при гидратации свободного CaO гидроксид кальция слабо связывается гидросиликатными фазами зольного камня. В то же время на рентгенограмме 28 суточного зольного камня присутствуют выраженные максимумы этtringита (9,73; 5,61; $2,56 \cdot 10^{-1}$ нм), их интенсивность уменьшается для зольного камня сразу после пропаривания.

В пятой главе на основании выполненных исследований предложена рецептура сырьевых смесей и технология получения конструкционно-теплоизоляционного газобетона на цементном вяжущем при частичной замене песка низкокальцевой или высококальцевой золой.

Введение в состав кремнеземистого компонента до 30-50% низкокальцевой золы приводит к значительному возрастанию прочности при незначительном увеличении влажности. При дальнейшем увеличении количества

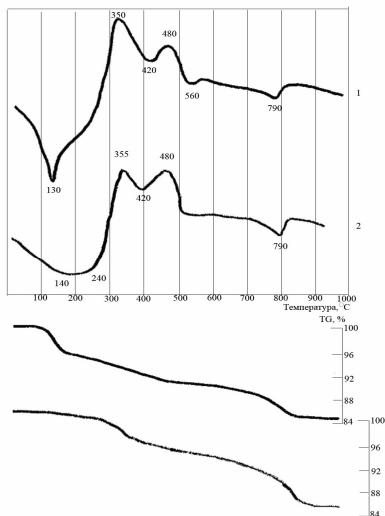
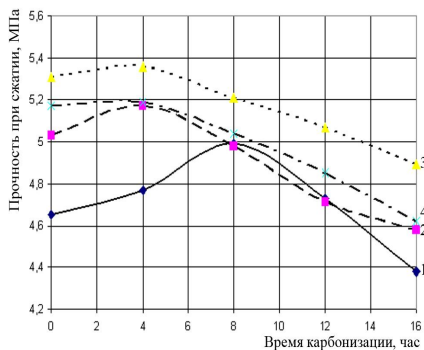


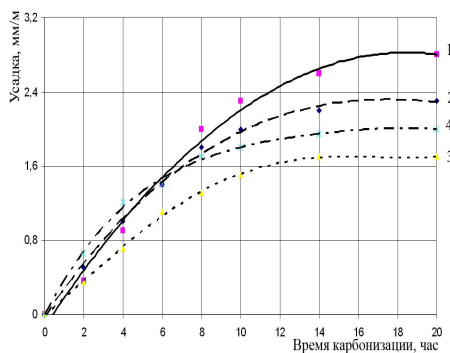
Рисунок 6 – Дериwаtограммы высококальцевой золы: 1 – 2 года твердения в нормальных условиях; 2 – 2 года твердения в нормальных условиях и запаривание.

зола начинается заметное снижение прочности и повышение влажности, но при введении золы в количестве 70% прочность газобетона еще сохраняется на уровне контрольного состава. Оптимальной можно признать замену песка золой на 30-40%. При введении такого количества золы в состав кремнеземистого компонента ячеистая смесь характеризуется пониженной водопотребностью и большей подвижностью за счет оплавленной формы частиц. Газозолобетон, содержащий 30% низкокальцевой золы вместо песка, при расходе цемента 250 кг/м^3 выдерживает 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Более стойким газозолобетон является по отношению к действию углекислого газа. В течение одного и того же промежутка времени карбонизация газозолобетона, изготовленного на кремнеземистом компоненте, содержащем 20-40% золы, происходит в меньшей степени, чем газобетона (рис. 7а). Наибольшая карбонизационная стойкость характерна для газозолобетона при замене песка золой на 30%. При увеличении количества золы в составе кремнеземистого компонента появляется тенденция к снижению стойкости против действия CO_2 . Подтверждением более высокой карбонизационной стойкости газозолобетона являются результаты определения влияния искусственной карбонизации на усадку газобетонных образцов различного состава при плотности 700 кг/м^3 (рис. 7б). Частичная замена песка золой приводит к уменьшению усадки газобетона, происходящей в процессе карбонизации.



а)



б)

Рисунок 7 – Влияние вида кремнеземистого компонента на прочность при сжатии (а) и усадку (б) газобетона плотностью 700 кг/м^3 при искусственной карбонизации:

1–кварцевый песок; 2,3,4–золино-песчаные смеси, содержащие соответственно 20, 30, 40% золы.

При частичной замене песка золой рационально применять мокрый способ подготовки кремнеземистого компонента, при этом рекомендуется подавать золу вместе с песком в мельницу мокрого помола. При применении низкокальцевой золы в виде пудры увеличивается ее пластифицирующее действие, что приводит к повышению текучести ячеистобетонной смеси, вследствие чего может быть снижено водотвердое отношение.

При производстве газобетона важную роль играет ход процесса структурообразования, т.е. кинетика изменения реологических свойств газобетонного сырья до гидротермальной обработки. Испытания показали, что в первый период (25-30 мин) нарастание пластической прочности для ячеистобетонной смеси на зольно-песчаном шламе происходит несколько медленнее, чем на песчаном. Затем наступает период ускоренного роста пластической прочности ячеистой массы с добавкой золы. Таким образом, газобетонная масса на зольно-песчаном шламе медленнее теряет подвижность в первый период времени, пока идет интенсивное газовыделение, к моменту завершения этого процесса начинается быстрое нарастание несущей способности. Это способствует созданию благоприятных условий для формирования структуры ячеистого бетона.

Так как снабжение производства высококачественной известью и организация ее помола требуют значительных затрат, то с целью получения газобетона требуемого качества по ГОСТ было предложено изготовление конструкционно-теплоизоляционного автоклавного газобетона на цементном вяжущем без использования извести (рис. 8). Для интенсификации вспучивания газозолобетонной смеси использовали сульфат натрия Na_2SO_4 технический в количестве 1,0% от массы вяжущего. С учетом установленных ранее зависимостей в состав кремнеземистого компонента вводилось 30% низкокальциевой золы ТЭЦ-5, смесь подвергалась мокрому помолу в течение одного часа. Сульфат натрия вводили при помоле кремнеземистого компонента. С целью регулирования сроков схватывания газозолобетонной массы использовали строительный гипс в количестве 2,5 % от массы вяжущего.

Образцы, изготовленные с использованием цемента в количестве около 28% (200 кг/м^3) имели прочность при сжатии 3,66 МПа и марку по морозостойкости F 25.

При введении низкокальциевой золы в состав сырьевой смеси вносится значительное количество оксида алюминия в стеклофазе, которая гидролизуется при повышенных температурах с выделением аниона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Гидролиз стеклофазы ускоряется, если зола подвергалась любому способу механической активации: сухому, а особенно мокрому помолу. При мокром помолу золы выщелачивание ионов алюминия происходит уже при помоле, наличие добавки

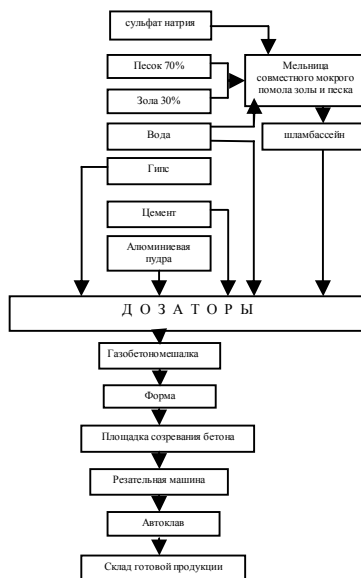


Рисунок 8 – Технологическая схема производства конструкционно-теплоизоляционного газозолобетона на золах ТЭЦ-5 и ТЭЦ-3 г. Новосибирска

NaSO_4 ускоряет этот процесс. В дальнейшем, при автоклавной обработке происходит более полный гидролиз стеклофазы, что в конечном итоге приводит к повышению прочности получаемого материала.

По литературным данным при автоклавной обработке шлако- и золосодержащих систем в качестве алюминийсодержащих гидратных фаз могут образоваться гидрогранаты. С возникновением гидрогранатовой фазы связывают снижение прочности материала. В нашей работе показано, что в составе цементирующей связки автоклавного газозолобетона, изготовленного с использованием низкокальциевых зол, отсутствует гидрогранатовая фаза и этрингит. Алюминий из алюмосиликатной стеклофазы золы входит в состав CSH-фазы, стремящейся к кристаллизации с образованием алюминийзамещенного тоберморита. Формирование алюминийзамещенного тоберморита в составе продуктов гидротермального синтеза известково-цементно-зольных систем приводит к повышению прочности, карбонизационной стойкости и морозостойкости газозолобетона по сравнению с газобетоном.

Прочность при сжатии образцов газозолобетона, изготовленного на высококальциевой золе, зависит от способа предварительной обработки золы (рис. 9). С целью нейтрализации деструктивных свойств высококальциевой золы в качестве наиболее оптимального варианта с технологической точки зрения предложен совместный мокрый помол золы и песка.

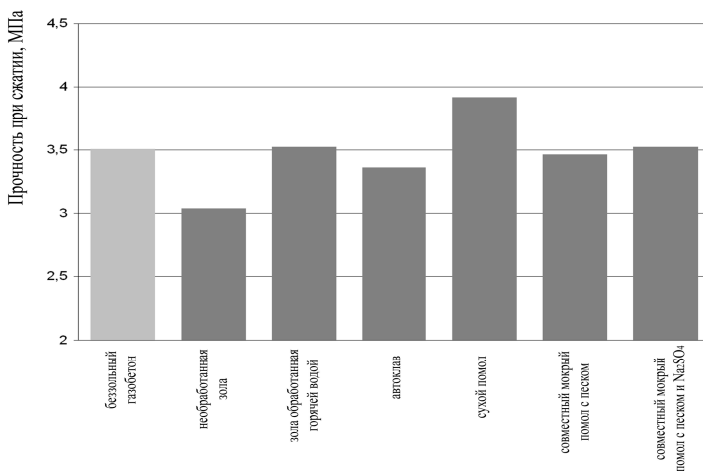


Рисунок 9 – Прочность газозолобетонных образцов в зависимости от способа предварительной обработки высококальциевой золы

В связи с технологической необходимостью хранения зольно-песчаных шламов (ЗПШ) в шламбассейнах были изучены их реологические свойства и проведена оценка влияния различных добавок, препятствующих их загустеванию. Приготовление сырьевых шламов осуществлялось в лабораторной шаровой мельнице путем совместного мокрого помола различных проб высококальциевой золы и песка в соотношении 1:2 при водотвердом отношении равном 0,5 в течение 1 часа. Введение добавок разжижителей и замедлителей

схватывания в количестве 1% от массы твердого вещества, таких как NaHCO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 и комплексной добавки декстрин+ MgSO_4 , осуществлялось при загрузке в мельницу золы и песка. Первоначальная растекаемость всех шламов была равна 50 мм.

Использование комплексной добавки MgSO_4 + декстрин позволяет получить ЗПШ на высококальцевой золе с высоким содержанием $\text{CaO}_{\text{своб}}$, сохраняющий жизнеспособность в течение трех суток (рис. 10). Введение добавок NaHCO_3 и MgSO_4 неэффективно. Добавка Na_2SO_4 обеспечивает необходимую текучесть шлама в течение двух суток. Как правило, выдержка шлама в шламбассейне не превышает 1 суток. Поэтому введение Na_2SO_4 в помол с песком и золой, с одной стороны, препятствует загустеванию ЗПШ, с другой стороны, интенсифицирует вспучивание.

Технологическая схема производства автоклавного газозолобетона с использованием высококальцевой золы приведена на рисунке 8.

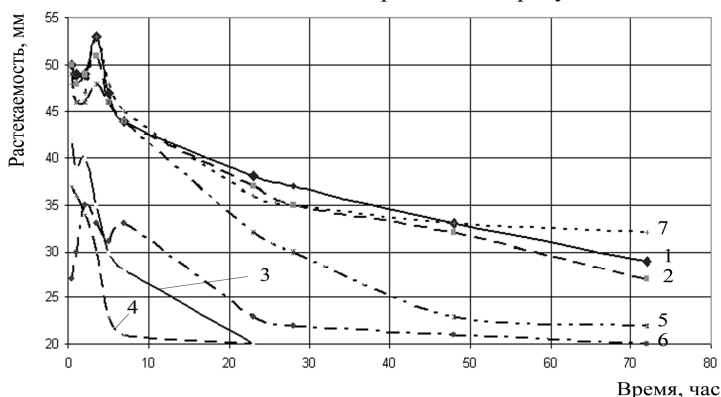


Рисунок 10 – Влияние добавок на растекаемость золопесчаных шламов:

1 – ЗПШ (проба золы № 1, $\text{CaO}_{\text{своб}} = 3,4 \%$); 2 – ЗПШ (проба золы № 3, $\text{CaO}_{\text{своб}} = 4,5 \%$); 3 – ЗПШ (проба золы № 5, $\text{CaO}_{\text{своб}} = 8,0 \%$); 4 – ЗПШ+ NaHCO_3 ; 5 – ЗПШ + Na_2SO_4 ; 6 – ЗПШ+ MgSO_4 ; 7 – ЗПШ+ MgSO_4 + декстрин

Повышение прочности автоклавного газозолобетона, изготовленного с использованием высококальцевых зол, связано с образованием высокотемпературной этtringитоподобной фазы. Принципиальная возможность существования указанной фазы показана на примере искусственных смесей. Сформироваться такая фаза может только при взаимодействии гидроксидов кальция и алюминия с гипсом в условиях гидротермального синтеза, либо при разложении этtringита образовавшегося при гидратации в нормальных условиях. Высокотемпературная этtringитоподобная фаза и этtringит имеют схожую морфологию, поэтому в оптимальных количествах оказывают одинаково положительное конструктивное влияние на прочностные свойства получаемого материала.

С учетом результатов лабораторных исследований был осуществлен выпуск опытно-промышленной партии конструкционно-теплоизоляционного автоклавного газозолобетона на низкокальцевой золе, рекомендуемого состава

без использования извести на заводе ячеистых бетонов г. Новосибирска по разработанной технологической схеме. Объем выпущенной партии автоклавного газозолобетона составил 300 м³.

Результаты испытаний промышленных образцов показали, что получен материал, отвечающий требованиям нормативного документа (класс по прочности В2,5, марка по морозостойкости F25).

Экономический эффект от изготовления газозолобетона на цементном вяжущем, с применением в качестве активизатора вспучивания сульфата натрия, обусловлен сокращением расхода цемента и использованием более дешевого интенсификатора вспучивания – сульфата натрия. Снижение себестоимости на производство 1 м³ газобетона составляет в среднем 20%.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Методами дифференциально-термического, рентгенофазового, химического фазового анализа исследован состав цементирующей связки автоклавных газозолобетонных, изготовленных с использованием низкокальциевых и высококальциевых зол, а также различных активизаторов газовыделения (известь, сульфат натрия). При этом установлено, что цементирующая связка газозолобетонных, получаемых с использованием низкокальциевых зол характеризуется следующими особенностями состава:

- в продуктах гидратации известково-зольных систем при повышенных температурах отсутствует гидрогранатовая фаза. Формирование гидрогранатовой фазы возможно только на основе кубического гидроалюмината кальция;

- при частичной замене песка золой основой цементирующего вещества, получаемого в гидротермальных условиях, является гидрогеленит и алюминийзамещенная гириолито-гоберморитовая фаза, в составе которых также находится сульфат кальция;

- в продуктах гидратации известково-зольных и известково-цементных композиций не идентифицируется эттрингит, как самостоятельная фаза, при всех условиях гидратации.

2. В цементирующей связке газозолобетонных, получаемых с использованием высококальциевых зол, сохраняется негидратированной значительная часть привносимого с золой свободного оксида кальция при твердении золоцементных композиций в нормальных условиях (до двух лет) и при пропаривании. Свободный оксид кальция полностью гидратируется только при запаривании. В числе первых продуктов гидратации образуется значительное количество эттрингита. В составе продуктов гидратации высококальциевых зол при повышенных температурах присутствует эттрингитоподобная высокотемпературная высокосульфатная гидроалюминатная фаза состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3. В результате исследований продуктов гидратации искусственных смесей при повышенной температуре установлено, что при автоклавной обработке трехкальциевого алюмината с любым количеством гипса образуется низкосульфатная форма сульфогидроалюмината кальция. Продукты гидратации смесей гидроксидов кальция и алюминия с гипсом представлены

преимущественно высокосульфатной эттрингитоподобной фазой, имеющей состав $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Выявлено, что с повышением температуры в условиях автоклавной обработки ранее образовавшийся эттрингит не превращается в низкосульфатную AFm-фазу, а переходит в указанную эттрингитоподобную фазу.

4. В результате выполненных исследований разработана рецептура сырьевых смесей и технология получения конструкционно-теплоизоляционного газобетона на цементном вяжущем при частичной замене песка низкокальциевой или высококальциевой золой. Особенностью предлагаемой технологии является подготовка зольно-песчаного шлама, заключающаяся в подаче золы вместе с песком в мельницу мокрого помола. При этом активизатор вспучивания в виде сульфата натрия также вводится в мельницу мокрого помола. Полученный золопесчаный шлам с высококальциевой золой, содержащей свободный оксид кальция до 8,0%, сохраняет свою жизнеспособность в течение суток.

5. Результаты испытаний автоклавного газозолобетона, полученного в заводских условиях, подтвердили лабораторные исследования, при этом получен материал, отвечающий требованиям нормативного документа.

6. Экономический эффект от изготовления газозолобетона на цементном вяжущем, с применением в качестве активизатора вспучивания сульфата натрия, обусловлен сокращением расхода цемента и использованием более дешевого интенсификатора вспучивания. Снижение себестоимости на производство 1 м³ газобетона составляет в среднем 20%.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Козлова В.К. Конверсия гидроалюминатов кальция и ее влияние на состав продуктов гидратации цементов при повышенной температуре / В.К. Козлова, **А.В. Вольф**, Ю.В. Карпова // Ползуновский вестник. – 2006. – Вып. №2. – Ч.2, – С. 225-230.

2. Козлова В.К. Оценка эффективности добавок, замедляющих схватывание цементного теста / В.К. Козлова, **А.В. Вольф**, Ю.В. Карпова // Ползуновский вестник. – 2006. – Вып. №2. – Ч.2, – С. 230-234.

3. Козлова В.К. Состав сульфатсодержащих кальцевоалюминатных гидратных фаз при повышенной температуре / В.К. Козлова, **А.В. Вольф**, Д.С. Семин, М.М. Титов // Ползуновский вестник. – 2008. – Вып. № 3. – С. 235-239.

4. Козлова В.К. Уточнение состава кальцевоалюминатных фаз клинкеров различных цементов / В.К. Козлова, **А.В. Вольф**, Е.Н. Гущина // Сборник трудов X Академических чтений РААСН. – Пенза-Казань, 2006. – С. 228-231.

5. Козлова В.К. Пути повышения долговечности бетонов / В.К. Козлова, Ю.В. Карпова, **А.В. Вольф**, Д.С. Семин // Сборник трудов XIII Международного семинара АТАМ. – Новосибирск: НГАСУ, 2006. – Т.1. – С. 111-114.

6. Козлова В.К. Карбонизационная стойкость бетонов с химическими добавками / В.К. Козлова, **А.В. Вольф**, Д.С. Семин // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Строительство – 2007». – Ростов-на-Дону, 2007. – С.114-116.

7. Козлова В.К. Особенности состава и свойств цементирующей связки газозолобетонов / В.К. Козлова, **А.В. Вольф**, В.М. Каракулов, Д.С. Семин // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии». – Белгород: Изд-во БГТУ, 2007. – Ч.2. – С. 103-111.

8. Козлова В.К. О взаимодействии дорожных бетонов с антигололедными смесями / В.К. Козлова, Т.Ф. Свит, Д.С. Семин, **А.В. Вольф** // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Инновации, качество, образование – перспективы развития дорожного комплекса России». – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. – Ч.2. – С. 84 – 86.

9. Козлова В.К. Повышение сульфатостойкости бетона / В.К. Козлова, **А.В. Вольф**, Д.С. Семин // Материалы 64 научно-технической конференции НГАСАУ. – Новосибирск: Изд-во НГАСАУ, 2007. – 2007. – Ч.2. – С.104.

Подписано в печать 05.11.08 г. Формат 60×84 1/16.

Печать - цифровая. Усл.п.л. 1,16.

Тираж 100 экз. Заказ 2008 – 66

Отпечатано в типографии АлтГТУ
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46
тел.:(8-3852) 36-84-61