

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА

Ю.В. Щукина, Р.И. Гильмияров

Представлены результаты использования вяжущих на основе высококальциевой золы ТЭЦ от сжигания Канско-Ачинских бурых углей в производстве автоклавных газобетонов с уменьшением доли вводимой товарной извести. Исследован фазовый состав и свойства золосодержащего газобетона.

Ключевые слова: высококальциевые золы, автоклавный газобетон, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в производстве строительных материалов предусматривается преимущественное развитие технологий, обеспечивающих снижение стоимости, материалоемкости и трудоемкости строительства, а также повышающих теплоэффективность зданий. С этих позиций широкое развитие получили ячеистобетонные изделия, в том числе и автоклавного твердения. Вместе с тем, изготовление качественного автоклавного газобетона требует существенных энергетических и материальных затрат. Желание производителей сэкономить на сырьевых материалах и запаривании приводит к получению ячеистого бетона с повышенной усадкой, пониженной теплоэффективностью, морозостойкостью и стойкостью во влажных условиях. Автоклавная технология производства позволяет полностью или частично заменить постоянно возрастающие в цене традиционные вяжущие, такие как известь и портландцемент недефицитным сырьем – золами твердых топлив.

Разработанные ранее технологии газобетонов на основе высококальциевых зол ТЭЦ от сжигания Канско-Ачинских углей были направлены на максимальное их введение в сырьевые смеси. Это повлекло за собой сложные технологические решения (постоянное изменение дозировок и технологических режимов в соответствии с колебаниями свойств зол, интенсивное их измельчение или предварительное запаривание и др.). Кроме этого предложенные решения практически невозможно было применять в условиях реальных производств. С другой стороны, многие заводы ячеистых бетонов в РФ, особенно с оборудованием, произведенным в Польше, неоднократно выработали ресурс собственного известкового производства и требуют либо серьезного технического пере-

вооружения этого передела, либо перевода заводов на покупную товарную известь. Поэтому потребовалась разработка технологии автоклавного газобетона на основе высококальциевых зол ТЭЦ, обеспечивающая получение материала со стабильно высокими строительно-техническими и теплофизическими свойствами с существенной экономией извести.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях применялась высококальциевая зола ТЭЦ-3 г. Барнаула (БУЗ), полученная при сжигании бурых углей КАБ в парогенераторах с жидким шлакоудалением. Золы отбирались с электрофильтров в разное время с 2008 по 2011 годы. Эти золы представляют собой обожженную минеральную часть бурых углей Назаровского и/или Ирша-Бородинского разрезов Канско-Ачинского бассейна. Гранулометрический состав высококальциевых зол ТЭЦ-3 представлен средним диаметром частиц около 30 мкм и склонностью ко второму максимуму в области размеров частиц в 50-100 мкм. Физико-химические и строительно-технические свойства используемых в работе проб зол в большинстве своём находились в рамках известных значений, характерных для зол этого типа.

Также в качестве вяжущего использовали портландцемент М400 Д20 Голухинского цементного завода (ПЦ) и известь строительную (И) 3 сорта с содержанием активных СаО и MgO около 70%, производимую на Барнаульском «Заводе ячеистых бетонов» (ЗЯБ). В качестве кремнеземистого компонента для производства автоклавного газобетона использовался молотый кварцевый песок Черемновского месторождения (П).

В процессе проведения исследований

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА

изготавливался золопортландцемент (ЗПЦ) путем совместного помола портландцемента и высококальциевой золы в лабораторной шаровой мельнице МБЛ – 5 при 75% энергии помола. За 100% принималась энергия, требуемая на стандартный помол клинкера и двухводного гипса для получения портландцемента.

Учитывая, что при помоле свойства золы улучшаются, зола совместно с готовым портландцементом размалывалась в соотношении 50/50, 60/40 и 70/30 при энергии 75% от затрат энергии помола клинкера на цемент. Оптимальная величина энергозатрат на помол этой композиции была ранее установлена в исследованиях Овчаренко Г.И. и Хижинковой Е.Ю.

Полученной золо-цементной композицией (ЗПЦ) в составе газобетона замещались 100% цемента и от 50 до 100% извести. Количество кварцевого песка в составах золо-содержащего газобетона оставалось таким же, что и у контрольного состава, изготовленного на основе извести, цемента и кварцевого шлама.

В качестве контрольного был принят состав конструкционно-теплоизоляционного автоклавного газобетона средней плотности 700 кг/м^3 Барнаульского завода ячеистых бетонов (ЗЯБ) со следующим расходом сырьевых компонентов кг/м^3 (масс. %): портландцемент – 130 (21%); известь – 135 (20%); молотый кварцевый песок – 380 (59%).

Определение фазового состава золы, материалов на ее основе выполняли рентгенофазовым и дифференциально-термическим методами анализа. При исследовании фазового состава были использованы: дифференциально-термический анализ (DTA), совместно с методом дифференциальной термогравиметрии (DTA-DTG) с проведением анализа в неокислительной среде, рентгенофазовый анализ (РФА), который проводился на дифрактометре ДРОН-3. Идентификацию фаз осуществляли по общепринятым методикам с использованием отечественной литературы и зарубежной информационной базой Mineral Data. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили на компьютере с помощью программы «STATISTICA» в составе пакета прикладных программ Math Cad.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были изучены фазовые составы после автоклавной обработки у исходных ма-

териалов, а именно: у высококальциевой золы до и после помола и с дополнительным введением тонкомолотого кварцевого песка и извести, а так же у составов, показывающих наиболее высокие прочностные характеристики. А именно: у золо-цементно-кварцевой композиции с различным содержанием золы (от 50 % до 70%), а также с дополнительным введением извести 10 % и 50% (в относительных процентах). В качестве контрольного состава выступала известково-цементно-кварцевая композиция заводского состава.

Анализируя результаты рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, установлено, что вещественный состав автоклавированного камня из высококальциевой золы ТЭЦ характеризуется многофазностью гидратов, которая, в т.ч. зависит и от помола золы. Если камень, изготовленный из немолотой золы, представлен главным образом 1,13 нм тоберморитом и гидрогранатом катоитом, то в камне после помола золы тоберморит замещается на большую долю CSH (I) и ксонотлит с сохранением катоита. Тобермориты при дегидратации не обнаруживают переход в волластонит. Добавление к золе молотого кварцевого песка приводит к усилению отмеченной при помоле золы тенденции: 1,13 нм тоберморит исчезает, вместо него отмечается синтез CSH (I), ксонотлита, фошагита и некоторого количества 1,4 нм тоберморита. Так же возможен синтез низкоосновных гидросиликатов кальция, таких как гиролит и окенит.

Исследование фазового состава контрольной газобетонной массы, на основе извести, портландцемента и кварцевого шлама показывает, что в автоклавированном камне по данным РФА в этой системе фиксируются: 1,13 нм тоберморит $(\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{-}5\text{H}_2\text{O})$ $d/n = (11,48; 5,45; 3,53; 3,08 \text{ и другие}) \cdot 10^{-10} \text{ м}$, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $d/n = (4,92; 2,63; 1,93; 1,8) \cdot 10^{-10} \text{ м}$, C-S-H (I) $d/n = (3,08; 2,80; 1,82) \cdot 10^{-10} \text{ м}$, C-S-H (II) $d/n = (3,08; 2,80; 2,0; 1,82; 1,57) \cdot 10^{-10} \text{ м}$, гидрогранат катоит $(\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0-1,5}(\text{OH})_{6-12})$ $d/n = (5,06; 3,33; 2,80; 2,75; 2,46; 2,28 \text{ и другие}) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и другие гидрогранаты $d/n = (5,06; 2,44; 2,32) \cdot 10^{-10} \text{ м}$, C_2SH (A) (альфа гидрат C_2S) $d/n = (5,45; 3,86; 3,53; 2,43; 1,98; 1,9) \cdot 10^{-10} \text{ м}$, ксонотлит $(\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2)$ $d/n = (4,25; 3,25; 3,08; 2,0) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (рисунок 1, рентгенограмма 1).

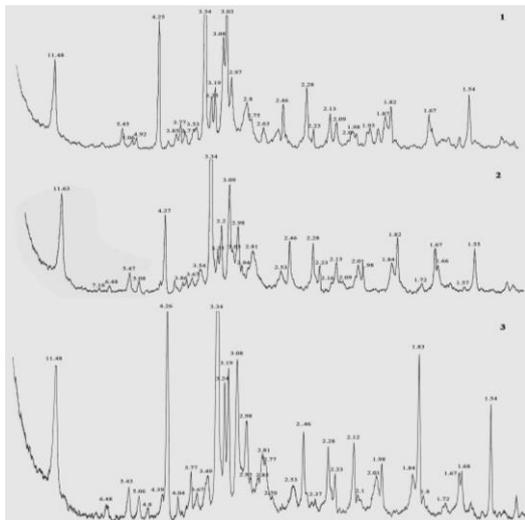
В золо-цементно-кварцевом камне с содержанием высококальциевой золы 50 % от массы цемента при отсутствии товарной извести по результатам РФА отмечается незна-

чительное увеличение интенсивности пиков, характерных для ксонотлита $d/n = (4,27; 3,67; 3,25; 3,09; 2,82; 2,01) \cdot 10^{-10}$ м, тоберморита $d/n = (11,63; 5,47; 3,52; 3,09; 2,98; 2,81) \cdot 10^{-10}$ м, C-S-H (I) $d/n = (3,09; 2,81; 1,82) \cdot 10^{-10}$ м,

C-S-H (II) $d/n = (3,09; 2,81; 2,0; 1,82; 1,57) \cdot 10^{-10}$ м, катоита $d/n = (5,08; 4,4; 3,34; 2,81; 2,53; 2,46; 2,28; 2,01; 1,72; 1,67) \cdot 10^{-10}$ м, а также отмечается дополнительный синтез афвиллита ($Ca_3(SiO_3)_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$) $d/n = (6,48; 3,25; 3,20; 2,82; 2,13) \cdot 10^{-10}$ м и гиллебрандита ($Ca_6Si_3O_9(OH)_6$) $d/n = (3,34; 3,05; 2,94; 2,82; 1,82) \cdot 10^{-10}$ м (рисунок 1, рентгенограмма 2).

Увеличение количества высококальциевой золы в золо-цементно-кварцевом камне до 70% от массы цемента существенно не изменяет фазовый состав. Но при этом в такой системе отмечается увеличение интенсивности пиков тоберморита, ксонотлита, афвиллита и дополнительный синтез гиллебрандита $d/n = (4,78; 2,93; 2,82; 2,77; 2,37; 1,82) \cdot 10^{-10}$ м (рисунок 1, рентгенограмма 3).

Дополнительное введение 10% извести, от ее массы в контрольном составе, в сырьевую шихту, содержащую от 50% до 60% высококальциевой золы, приводит к увеличению количества и интенсивности пиков тоберморита, ксонотлита, афвиллита. А так же отмечается дополнительный синтез гидротанатов.



1 – известково-цементно-кварцевый камень;
2 – золо-цементно-кварцевый камень (замена 50% цемента на БУЗ); 3 – золо-цементно-кварцевый камень (замена 70 % цемента на БУЗ)

Рисунок 1 – Рентгенограмма продуктов гидратации автоклавированного камня. Межплоскостные расстояния даны в 10^{-10} м

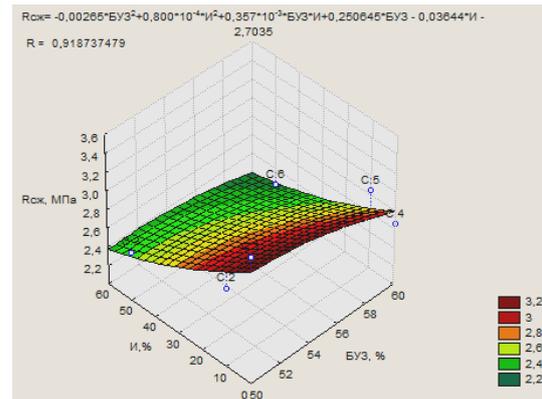


Рисунок 2 – Зависимость прочности при сжатии автоклавного газобетона плотностью 700 кг/м^3 от состава сырьевой смеси при режиме запаривания 1 МПа и изотермической выдержки 10 часов

Увеличение расхода извести до 50% в составе золосодержащего газобетона является не целесообразным ввиду низких прочностных характеристик и содержания в фазовом составе не прореагированного гидроксида кальция (рисунок 2).

Сопоставляя результаты рентгенофазового и дифференциально-термического анализа со свойствами полученного материала можно констатировать, что увеличение количества волокнистых гидросиликатных фаз в виде алюминий замещенного тоберморита, ксонотлита, C-S-H (I и II), а так же гидротанатов в оптимальном (не избыточном) количестве в новообразованиях золосодержащих газобетонов, способствует увеличению прочности (рисунок 2), морозостойкости, атмосферостойкости материала, уменьшению деформаций его усадки по сравнению с контрольной газобетонной массой на основе извести, портландцемента и кварцевого песка.

ВЫВОДЫ

1. Повышенные характеристики полученного газобетона обусловлены синтезом главным образом Al-замещенного тоберморита, ксонотлита, катоита, гелеобразных C-S-H фаз при отсутствии портландита, который значительно снижает характеристики материала классического состава.

2. Разработанная рецептура сырьевой смеси и технология производства конструкционно-теплоизоляционного газобетона позволили получать газобетонные блоки плотностью 700 кг/м^3 с высокими и стабильными строительно-техническими свойствами, превышающими свойства заводских изделий. Разработанная технология позволила отка-

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА

заться от собственного производства извести на заводах ячеистого бетона, а участок помола извести использовать для домола золы и цемента с получением золопортландцемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брусницкая, Л.М. Влияние фазового состава новообразований на прочность автоклавных материалов из известково-зольных смесей [текст] / Л.М. Брусницкая, С.М. Рояк, С.А. Кржеминский, В.П. Варламов // Сборник трудов ВНИИСтром: Автоклавные бетоны и изделия на их основе. – Москва, 1972. – С. 243-251.
2. Овчаренко, Г.И. Оценка свойств зол углей

КАТЭКа и их использование в тяжелых бетона [текст] / Г.И. Овчаренко, Л.Г. Плотникова, В.Б. Францен. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1997. – 149 с.

3. Овчаренко, Г.И. Оценка свойств углей КАТА-ЭКа и их использование в тяжелых бетонах [текст] / Г.И. Овчаренко, Л.Г. Плотникова, В.Б. Францен – Барнаул, 1997. – 149 с.

Щукина Ю.В. – к.т.н., доцент, E-mail: yuliaschukina@mail.ru, Алтайский государственный технический университет;
Гильмияров Р.И., – к.т.н., старший инженер, E-mail: tatariya@mail.ru, ООО «ГОСТ».