

РОЛЬ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Е. А. ГАЛИБИНА

Известно, что с течением времени у изделий, изготовленных из сланцевой золы, наблюдается некоторое понижение механической прочности. Это явление объясняется главным образом запаздывающей гидратацией свободной окиси кальция и разложением образовавшегося в процессе твердения гидросиликата кальция под действием углекислоты воздуха. Однако в связи с тем, что в составе сланцевых зол имеются алюминаты, алюмоферриты кальция и ангидрит* при гидратации сланцевых зол можно ожидать образования гидросульфалоюмината кальция, в отношении которого работами Астреевой и Лопатниковой^[1], Горбачева^[2] и др. было установлено, что он с течением времени разрушается, образуя кристаллы гипса, гидрата окиси кальция и гидрата глинозема.

Вышеуказанные авторы считают, что снижение прочности, наблюдающееся к шестимесячному возрасту у вяжущего, изготовленного из расширяющегося цемента, можно объяснить разрушением гидросульфалоюмината кальция, входящего в состав указанного вяжущего. С целью проверки этого предположения в отношении сланцевозольных изделий и было проведено настоящее исследование.

В качестве основных материалов для проведения исследований были взяты золы пылевидного и слоевого сжигания сланца, размолотые до полного прохождения через сито 4900 отв./см².

Химический состав исследуемых сланцевых зол представлен в табл. 1.

Основным отличием пылевидной сланцевой золы от зол, обожженных при 800—1100°С, является содержание в ней до 35—40% стекловидных частиц переменного состава* (фото 1).

Для наблюдений за процессами, происходящими при гидратации сланцевозольных вяжущих, из сланцевозольной суспензии (1 часть золы на 10 частей воды) готовились микропрепараты, которые просматривались под микроскопом вначале через каждые 1—2 часа, затем через 3—4 дня и, наконец, еще реже. На 10—16 день гидратации вокруг окрашенных в коричневый цвет капелек стекла, содержащих в своем составе железо, появляются новообразования в виде гексагональных пластинок. В дальнейшем удалось проследить за превращением отдельных стекловидных частиц в новообразования, состоящие из скоплений мельчайших пластинок. С целью определения оптических констант этих новообразований препарат через шесть месяцев был вскрыт (фото 2).

* Н. Л. Дилакторский (руководитель), Е. А. Галибина (ответственный исполнитель). Получение стронтовых вяжущих из сланцевой золы, Научно-технический отчет, Рукопись Института строительства и строительных материалов АН ЭССР, 1955.



Фото 1. Стекловатая фаза немолотой пылевидной сланцевой золы после 2 часов гидратации. (Снято в проходящем свете, увеличение 650 раз.)

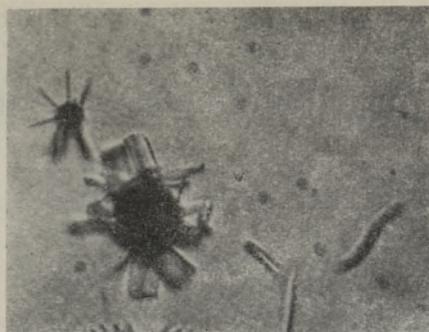


Фото 2. Новообразования вокруг стекловатой фазы молотой пылевидной золы на 56-й день твердения. (Константы гексагональных пластинок соответствуют гидроалюминатам кальция состава $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$.)

Один из показателей преломления (N'_g) пластинок оказался равным 1,48, а второй (N'_p) — несколько меньше 1,47. *

Исходя из этих определений, можно говорить о том, что полученная фаза ближе всего подходит к гидроалюминатам кальция состава $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Наличие гидроалюминатов кальция в гидратированной пылевидной золе было подтверждено и другими опытами. Однодневный продукт гидратации пылевидной сланцевой золы обрабатывался насыщенным раствором гидрата окиси кальция, содержащим 0,005—0,006 г SO''_3 в 1 литре раствора, в котором, как известно, гипс растворяется, а гидросульфалюминат кальция и другие минералы остаются в осадке [3].

Таблица 1

Химический состав сланцевых зол *

Вид зола	Содержание компонентов в % на минеральную часть пробы										Итого, %	СаО свободная, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO''_3	S''	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	CO_2	Потери при прокаливании (без CO_2)		
Пылевидная сланцевая зола (К ₁₀)	27,54	7,28	5,90	40,30	3,77	4,13	0,10	3,50	4,10	3,75	100,35	17,70
Пылевидная сланцевая зола (К ₆)	32,12	8,37	5,62	36,68	4,13	5,69	0,21	3,95	1,60	3,60	101,90	14,10
Зола слоевого сжигания сланца (К)	40,10	10,46	4,64	28,13	2,57	2,57	0,42	3,50	4,62	3,22	100,23	4,68

* На основании данных сотрудников ИССМ АН ЭССР Л. Н. Тамм и Х. А. Кульдма

Просматривая осадок под микроскопом, удалось определить константы новообразований: величина светопреломления кристаллов N_g оказалась равной $1,505 \pm 0,003$, а N_p — $1,485 \pm 0,003$. По всей вероятности, эти кристаллы являются гидроалюминатами кальция состава $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$.

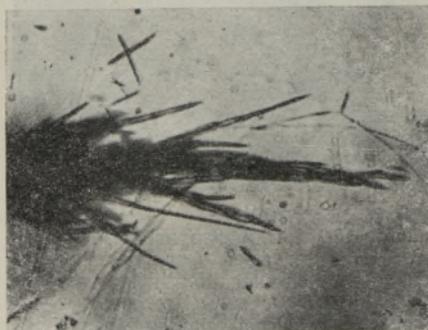


Фото 3. Кристаллы гидросульфферриалюмината кальция в водных препаратах молотой пылевидной золы, пропаренных в течение 40 часов при $80^\circ C$. (Снято в проходящем свете, увеличение 650 раз.)

При просмотре этого осадка под микроскопом гидросульфалюмината кальция в нем обнаружено не было. Кристаллы, очень похожие на гидросульфалюминат, удалось обнаружить в водных препаратах молотой пылевидной золы, пропаренной в течение 40 часов при 80° (фото 3). Судя по тому, что эти кристаллы имели больший показатель преломления, чем показатель преломления чистого гидросульфалюмината кальция, и были окрашены в красновато-коричневый цвет, их следует отнести к соединению типа гидросульфалюмоферрита кальция, который, по данным Астреевой и Лопатниковой^[1], является соединением более прочным, чем гидросульфалюминат кальция. Наличие в пылевидной сланцевой золе соединений типа гидросульфалюминатов кальция было нами подтверждено с помощью термографических исследований.

На рис. 1 представлены термограммы вяжущего из сланцевой золы, обработанного и необработанного насыщенным раствором гидрата окиси кальция*.

В том случае, когда продукт гидратации не обработан вышеуказанным раствором, на термограмме отчетливо видно два эндотермических эффекта с максимумом при 160 и 190° (кривая *a*), в случае же обработки вяжущего данным раствором отмечается только один из эндотермических эффектов с максимумом около 140 — 145° (кривые *б* и *в*).

На основании вышеприведенных данных можно говорить о том, что в первом случае эндотермические эффекты, наблюдающиеся

* Во всех случаях исследуемые пробы высушивались при 60° до постоянного веса.

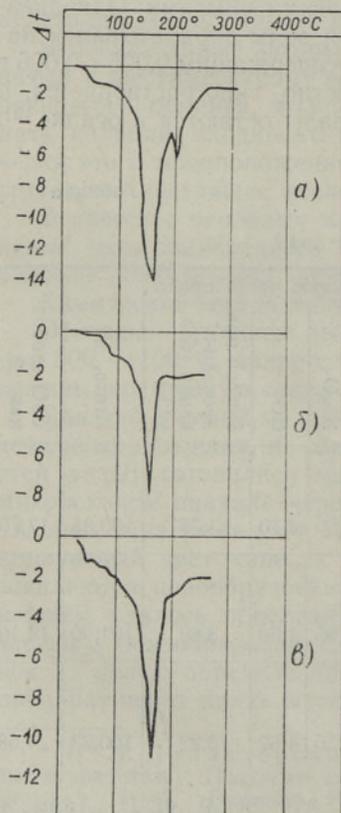


Рис. 1. Термограммы гидратированной пылевидной сланцевой золы: *a* — семидневный продукт гидратации; *б* — трехдневный продукт гидратации, обработанный насыщенным раствором $Ca(OH)_2$; *в* — семидневный продукт гидратации, обработанный насыщенным раствором $Ca(OH)_2$.

при температурах около 160 и 190°, обусловлены дегидратацией гипса и гидросульфатоалюмината кальция, а во втором случае — дегидратацией только последнего, что хорошо согласуется с данными Kalousek и др. [4], которые с помощью термографических исследований установили, что чистый гидросульфатоалюминат кальция выделяет воду при нагревании в интервале 100—150°.

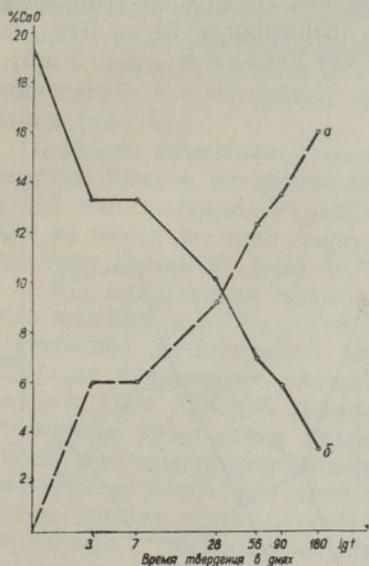


Рис. 2. Изменение содержания свободной окиси кальция в процессе твердения пылевидной сланцевой золы (K_{10}): а — CaO связанная; б — CaO свободная.

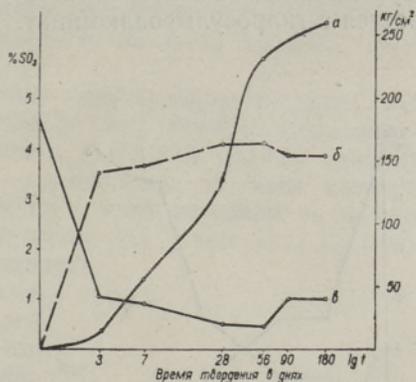


Рис. 3. Изменение сопротивления сжатию и количества сульфатной серы в процессе твердения пылевидной сланцевой золы (K_{10}): а — изменение сопротивления сжатию; б — SO_3 , связанная в гидросульфатоалюминат кальция; в — SO_3 , связанная в гипсе.

Таким образом, при гидратации пылевидной сланцевой золы имеет место образование гидроалюминатов и гидросульфатоалюминатов кальция. В связи с тем, что гидроалюминаты кальция при твердении пылевидной сланцевой золы появляются главным образом вокруг капелек стекла, можно предполагать, что они образуются в результате воздействия на стекло активирующих его щелочных и гипсовых растворов.

Для выяснения роли сульфатной серы в процессе твердения сланцезольных вяжущих, кроме петрографических и термографических методов, применялся также химический метод исследования вяжущего с одновременным определением механической прочности проб.

С этой целью из теста нормальной консистенции готовились образцы размером $2 \times 2 \times 2$ см. Образцы хранились в эксикаторе, в котором поддерживалась относительная влажность воздуха 95%. Испытания вяжущего на сопротивление сжатию проводились через 3, 7, 28, 56, 90 и 180 дней. После испытаний образцы растирались до прохождения через сито с 4900 отв./см² и высушивались при 60°. В гидратированных продуктах устанавливалось содержание свободной окиси кальция, углекислоты, связанного * и свободного гипса и потери при прокаливании при 950°.

* Под связанным гипсом подразумевается гипс, связанный в гидросульфатоалюминат кальция.

Содержание свободной окиси кальция и углекислоты определялось по обычно принятой методике, соответственно глицератным и объемным методами, а содержание связанного и свободного гипса в затвердевшем камне — по методу Гудович [3].

Результаты определений количеств свободной окиси кальция, связанного и свободного гипса в затвердевшем камне, представленные на рис. 2, 3, 4 и 5, показывают, что при гидратации пылевидной сланцевой золы образуется труднорастворимое в известковой воде соединение (гидросульфоалюминат кальция). Уже на третий день твердения от 51 до 76% общего содержания SO_3'' в золе (соответственно для зол K_6 и K_{10} , рис. 3 и 5) связывается в гидросульфоалюминат.

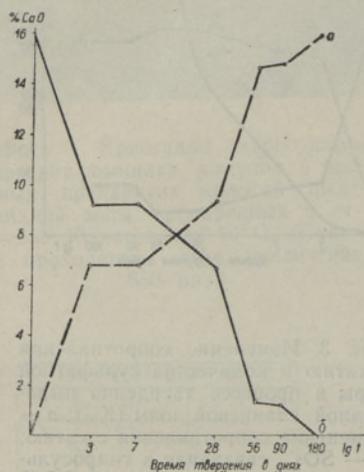


Рис. 4. Изменение содержания свободной окиси кальция в процессе твердения пылевидной сланцевой золы (K_6): а — CaO связанная; б — CaO свободная.

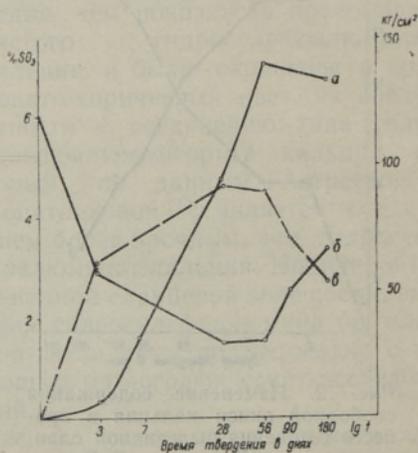


Рис. 5. Изменение сопротивления сжатию и количества сульфатной серы в процессе твердения пылевидной сланцевой золы (K_6): а — изменение сопротивления сжатию; б — SO_3'' , связанная в гипс; в — SO_3'' , связанная в гидросульфоалюминат кальция.

Наряду с этим наблюдалось, что к третьему дню твердения 31—42% от общего количества свободной окиси кальция, содержащейся в золе, связано в новообразования (рис. 2 и 4). Как уже было установлено в ряде более ранних работ [5, 6], освоение свободной окиси кальция в процессе твердения сланцевых зол протекает в двух направлениях: в направлении связывания гидрата окиси кальция активным кремнеземом с образованием гидросиликатов кальция и в направлении связывания его углекислотой воздуха с образованием карбоната кальция.

Установление факта одновременного интенсивного связывания в первые дни твердения как SO_3'' , так и $Ca(OH)_2$, дает возможность говорить о том, что обладающие меньшей основностью гидроалюминаты кальция, которые образуются при твердении сланцевых зол, поглощают гидрат окиси кальция из раствора, образуя гидроалюминаты кальция с боль-

шей основностью. В результате действия гипсовых растворов на последние образуется труднорастворимый гидросульфоалюминат кальция.

В дальнейшем, вплоть до исчезновения в сланцезольном камне гидрата окиси кальция, продолжается постепенное связывание последнего в гидросиликаты, гидроалюминаты и карбонат кальция.

Что касается гипса, не связанного в гидросульфоалюминат кальция, то его количество, начиная с 56-дневного возраста сланцезольного камня, начинает увеличиваться за счет уменьшения количества гипса, связанного в гидросульфоалюминат. Исследования показали, что подобное явление, которое можно объяснить разрушением гидросульфоалюмината кальция, наблюдается и в вяжущем, изготовленном из золы слоевого сжигания сланца (рис. 6).

Наиболее интенсивное разрушение гидросульфоалюмината кальция замечено нами в интервале от одного до трех месяцев твердения в образцах, изготовленных из золы слоевого сжигания сланца (рис. 6) и от двух до шести месяцев твердения — в образцах из золы пылевидного сжигания сланца K_6 (рис. 5). В вяжущем, изготовленном из пылевидной золы K_{10} , содержащей меньшее количество SO_3'' , чем зола K_6 (табл. 1), этого явления практически не наблюдалось.

Изучение механической прочности продуктов гидратации сланцевых зол показало (рис. 3, 5 и 6, кривая *a*), что интенсивное разрушение гидросульфоалюмината кальция сопровождается понижением механической прочности образцов, причем в тех случаях, когда разрушения гидросульфоалюмината кальция не наблюдалось, не отмечалось и понижения прочности (рис. 3, кривая *a*).

Понижение механической прочности вяжущего, изготовленного из зол слоевого (K) и пылевидного сжигания сланца (K_6), к 3 и 6 месяцам твердения составляло соответственно 16 и 12%. Однако в дальнейшем образцы показали повышение механической прочности до первоначально достигнутого максимума.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При гидратации сланцевых зол уже в первые дни твердения в результате взаимодействия гидрата окиси кальция, гипса и гидроалюминатов кальция образуется труднорастворимый гидросульфоалюминат кальция.

2. С течением времени в сланцезольном камне наблюдается уменьшение содержания гидросульфоалюмината кальция, связанное, вероятно, с разрушением его под действием углекислоты воздуха.

3. Во время интенсивного разрушения гидросульфоалюмината кальция происходит временное понижение механической прочности образцов на 12—16%.

Автор считает своим долгом выразить благодарность доктору геолого-минералогических наук профессору Н. Л. Дилакторскому, под руководством которого выполнено настоящее исследование.

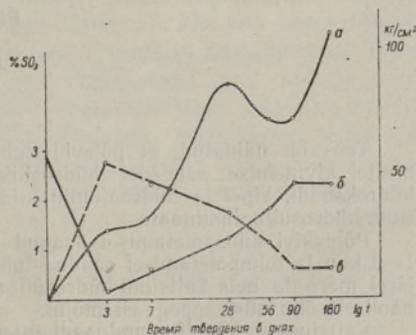


Рис. 6. Изменение сопротивления сжатию и количества сульфатной серы в процессе твердения золы слоевого сжигания сланца (K): *a* — изменение сопротивления сжатию; *б* — SO_3'' , связанная в гипс; *в* — SO_3'' , связанная в гидросульфоалюминат кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Астреева и Л. Я. Лопатникова, Изучение процессов гидратации цемента методом петрографического анализа, Промстройиздат, М., 1954.
2. Д. Е. Горбачев, К вопросу твердения и долговечности зольных вяжущих материалов, Сб. «Сланцеозольные материалы в строительстве», Изд. АН ЭССР, Таллин, 1955.
3. Ю. М. Бутт, Определение несвязанного гипса в затвердевших цементах, Практикум по технологии вяжущих веществ, М., 1953, стр. 91—92.
4. G. L. Kalousek, W. Davis and W. E. Schmeitz, An Investigation of Hydrating Cements and Related Hydrous Solids by Differential Thermal Analysis, Journal of the American Concrete Institute, Vol. 20, No. 10, 1949.
5. Н. Л. Дилакторский, Е. А. Галибина, Процесс твердения сланцевых зол, Изв. АН ЭССР, т. IV, № 3, 1955.
6. X. X. Корровитс, Применение золы пылевидного сжигания прибалтийского горючего сланца для изготовления бетонных и железобетонных строительных деталей, Диссертация, Ленинградский Инженерно-строительный институт, 1954.

Институт строительства и строительных материалов Академии наук Эстонской ССР Поступила в редакцию
1 XI 1956

SULFAATSE VÄÄVLI OSA PÕLEVKIVITUHK-SIDEAINETE KIVINEMISE PROTSESSIS

J. Galibina

Resümee

Töös on näidatud, et põlevkivituha hüdratatsiooni protsessis moodustub juba esimestel kivinemise päevadel hüdroosilikaatide ja kaltsiumkarbonaadi kõrval kaltsiumhüdroksüüdi, kipsi ja hüdroaluminaatide vahel toimuva reaktsiooni tulemusena ka kaltsium-hüdrosulfoaluminaat.

Põlevkivi kihispõletamisel saadud tuhkadest valmistatud proovide kivinemisel võib 1—3 kuu ja tolmpõletamisel saadud tuhkadest valmistatud proovide kivinemisel 2—6 kuu järel märgata neis kaltsium-hüdrosulfoaluminaadi sisalduse vähenemist, mis toimub tõenäoliselt õhu süsihappegaasi mõjul.

Kaltsium-hüdrosulfoaluminaadi intensiivse lagunemise perioodil toimub ajutine proovide mehaanilise tugevuse vähenemine 12—16% võrra.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut*

Saabus toimetusse
1. XI 1956

THE ROLE OF SULPHATE SULPHUR IN THE PROCESS OF HARDENING OF BINDING AGENTS DERIVED FROM SHALE ASHES

E. Galibina

Summary

The author shows that in the process of hydration of shale ashes, already during the first days of hardening, as a result of interaction of slaked lime, gypsum and hydroaluminates, in addition to hydrosilicates of calcium carbonate, the formation of hydrosulphoaluminate of calcium takes place, as well.

In the process of hardening a decrease of the contents of hydrosulphoaluminate of calcium is observed in the course of 1 to 2 months in samples of ash derived by the layer-process of burning shale, and in the course of 2 to 6 months in samples of ash derived by the pulverizing-method of burning, which decrease is probably caused by the influence of carbon dioxide of the air.

During the period of intensive destruction of hydrosulphoaluminate of calcium a temporary fall (from 12—16%) of the mechanical durability of the samples is observed.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Building and Building-Materials*

Received
Nov. 1, 1956