

MOŽNOSTI SNÍŽENÍ TEPLoty AUTOKLÁVOVACÍHO PROCESU PŘI VÝROBĚ PÓROVITÝCH BETONŮ

ZDENĚK ŠAUMAN

*Katedra technologie výroby stavebních hmot
Vysokého učení technického, Gorkého 7, 602 00 Brno*

Došlo 10. 1. 1985

Síranové ionty příznivě ovlivňují tvorbu 11 Å-tobermoritu, avšak při jejich vyšším obsahu vzniká hydroxyl-ellestadit ($\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$), který nevykazuje pojivové vlastnosti ve směsi pro výrobu pórovitých betonů při použití elektrárenského popílku. Zjištěny podmínky omezující jeho vznik volbou nižší teploty autoklávovacího cyklu při vhodném složení suroviny.

ÚVOD

Možnosti snížení teploty popř. doby hydrotermálního pochodu při zpracování pórovitého betonu vyplývají z podmínek vzniku hlavních pojivových fází jak při užití křemičitého písku, tak elektrárenského popílku jako jedné z hlavních surovinových složek.

Jak bylo již dříve prokázáno [1—3], přeměnu hydrosilikátového gelu popř. fáze C—S—H(I) v 11,3 Å-tobermorit výrazně urychlují v uvažovaném systému přítomné SO_4^{2-} — ionty. Pokud jsou obsaženy síranové ionty, jako první fáze, vždy vzniká hydroxyl-ellestadit o složení: $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$. Za jistých podmínek se může tato složka v dalším časovém průběhu přeměnit v 11,3 Å-tobermorit a CaSO_4 III [4—7]. Přeměna je závislá především na granulometrii použitého křemičitého písku popř. popílku.

Vzhledem k tomu, že hydroxyl-ellestadit (zkráceně: HXEL) se zřetelem k nevhodnému tvaru svých částic nepřispívá k pojivovým vlastnostem (na rozdíl od hydrosilikátových složek), bylo nezbytné studovat systém s vyšším obsahem síranových iontů též při nižší teplotě, kdy nedochází k jeho výraznější tvorbě, a tak prokázat možnost užití vhodného autoklávovacího cyklu, při kterém by bylo dosaženo významných energetických úspor.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K vlastním pokusům bylo užito vzorku popílku Nováky (chem. složení (% hm.): vlhkost — 0,30; ztr. žih. — 2,29; SiO_2 — 59,73; Al_2O_3 — 17,34; Fe_2O_3 — 8,98; TiO_2 — 0,83; CaO — 6,13; MgO — 2,09; K_2O — 1,50; Na_2O — 0,58; SO_3 — 0,17).

Portlandský cement ze závodu H. Srnie (chem. složení % hm.): nerozp. podíl — 0,82 %; ztr. žih. — 2,20; SiO_2 — 19,92; Al_2O_3 — 6,47; Fe_2O_3 — 2,79; TiO_2 — 0,23; CaO — 62,89; MgO — 1,18; K_2O — 0,76; Na_2O — 0,17; SO_3 — 2,49).

CaO byl získán vyžiháním CaCO_3 (ch. č.) při 1100 °C (4 h) nebo užito průmyslového vápna Žirany. Jako síranové složky použito rozpustného anhydritu nebo sádrovce Spišská Nová Ves.

CaSO_4 (III) získán tepelným zpracováním uvedeného sádrovce při 300 °C/5 h.

Z hlavních metod bylo použito rentgenometrické analýzy (rentgenový difrakto-
graf Philips) a studia mikrostruktury pomocí elektronového rastrovacího mikro-
skopu Stereoscan, typ II a (Cambridge, Anglie).

Vliv hmotn. poměru cement — CaO — sádrovec a užitá teploty na vznik hlavních hydrosilikátových a dalších fází.

K sledování výše uvedených vlivů bylo použito popsaných surovinových složek.

Směsi byly připraveny bez přísady Al-prášku tak, aby obsah elektrárenského popílku byl konstantní, zatímco množství ostatních složek kolísalo, jak je to zřejmé z tab. I.

Tabulka I

Složení pokusných směsí

Ozn. směsi	El. popílek (% hm.)	Cement (% hm.)	CaO (% hm.)	CaSO ₄ · 2 H ₂ O (% hm.)
1	70	30	—	—
2	70	25	5	—
3	70	20	10	—
4	70	15	15	—
5	60	10	20	—
6	70	5	25	—
7	70	—	30	—
8	70	30	—	10
9	70	25	5	10
10	70	20	10	10
11	70	15	15	10
12	70	10	20	10
13	70	5	25	10
14	70	—	30	10

Zhomogenizované směsi v podobě plastické pasty byly hydrotermálně zpracovány při 5-hodinové izotermní prodlevě za teploty 134, 144, 152, 175, 193 a 205 °C.

DOSAZENÉ VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Fázové složení směsí po hydrotermálním zpracování 134 °C

Hlavní pojivou fází ve studovaných směsích je C—S—H gel, přičemž jeho nejvyšší množství lze zaznamenat ve směsi (5). V této a dalších směsích zvyšuje se obsah Ca(OH)₂, jehož maximální podíl je ve vzorku (7). Současně vzniká velmi malé množství hydrosilikátového gelu. Ve vzorcích (8) až (10) s CaSO₄ · 2 H₂O je patrný výraznější podíl anhydritu, který se v dalších směsích snižuje natolik, že ve vzorku (14) nelze CaSO₄ (III) nebo CaSO₄ · 1/2 H₂O bezpečně prokázat.

Pokud vůbec vzniká HXEL, je jeho množství pod detekční hranicí použitého rentgenového difraktografu. Hlavní pojivovou fází v této sérii je C—S—H gel.

144 °C

Fázové složení se podstatněji neliší od předchozí skupiny vzorků (134 °C). HXEL nelze zcela jednoznačně prokázat.

152 °C

Směs (1) obsahuje menší podíl C—S—H gelu, v následujících (2) až (5) se obsah této fáze zvyšuje. Současně se difrakce ~3,05 Å rozděluje na 2 reflexe: 3,09 a 3,04 Å, z nichž první uvedená přísluší 11 Å-tobermoritu. Ve vzorcích (6) a hlavně (7) je přítomné výrazné množství Ca(OH)₂, obsah C—S—H gelu je na velmi nízké úrovni. Směs (8) se vyznačuje výrazným podílem CaSO₄ vedle velmi malého množství

C—S—H gelu. HXEL není přítomen. Se snižujícím se podílem cementu se snižuje CaSO_4 (III) a je možno prokázat první známky vzniku HXEL.

Ve vzorcích (12) až (14) vedle výrazné linie 3,09 Å lze prokázat bazální difrakci tobermoritu ~11,4 Å, vedle toho je však přítomný C—S—H gel: linie ~3,04 Å. V uvedených směsích lze prokázat menší podíl HXEL.

175 °C
Směsi (1)—(2) se vyznačují jistým podílem C—S—H gelu, jako hlavní pojivové složky. V dalších vzorcích (3) až (5) dochází ke vzniku 11 Å-tobermoritu, neboť je rovněž zřetelná bazální difrakce 11,4 Å.

Ve vzorcích (6) a (7) nelze tobermorit prokázat — pouze C—S—H gel a současně je obsaženo jisté množství nezreagovaného Ca(OH)_2 .

Ve vzorcích (8) a (9) je obsaženo výrazné množství CaSO_4 , při čemž přítomnost HXEL nelze bezpečně prokázat. Hlavní pojivovou fází představuje C—S—H gel.

Ve směsi (10) dochází k prudkému snížení CaSO_4 (III) a ke vzniku HXEL. S ubývajícím množstvím cementu (a růstem CaO) se podíl HXEL zvyšuje (difrakce 2,83 Å a další), maximální obsah byl zjištěn ve vzorku (14); ve srovnání s identickou směsí předchozí série (152 °C) je jeho podíl výrazně vyšší.

193 °C
Ve směsích (1)—(3) hlavní pojivovou fází je C—S—H gel, teprve ve (4)—(7) je obsažen 11 Å-tobermorit, jehož nejvyšší množství bylo prokázáno ve vzorku (7), který jako jediný obsahuje velmi nízký obsah dosud nezreagovaného Ca(OH)_2 .

Ve směsích (8) a (9) je přítomen CaSO_4 (III), fázi HXEL není možno zcela jednoznačně prokázat. Ve vzorku (10), hlavně (11) značně poklesl obsah CaSO_4 (III) a současně v menším množství vzniká HXEL.

Ve vzorku (12) je obsažen 11 Å-tobermorit, jehož nejvyšší množství vzniká ve směsi (14). Maximální obsah HXEL lze prokázat ve směsi (12). Není bez zajímavosti, že množství HXEL v posledním vzorku (14) je na poměrně nízké koncentrační úrovni. Volný Ca(OH)_2 však není obsažen.

205 °C
Hlavní pojivovou složkou ve směsích (1) — (3) je C—S—H gel. V dalších vzorcích je to směs 11 Å-tobermoritu s hydrosilikátovým gelem. Se vzrůstajícím CaO v surovinové směsi se množství tobermoritu zvyšuje a ve směsi (7) vykazuje maximum.

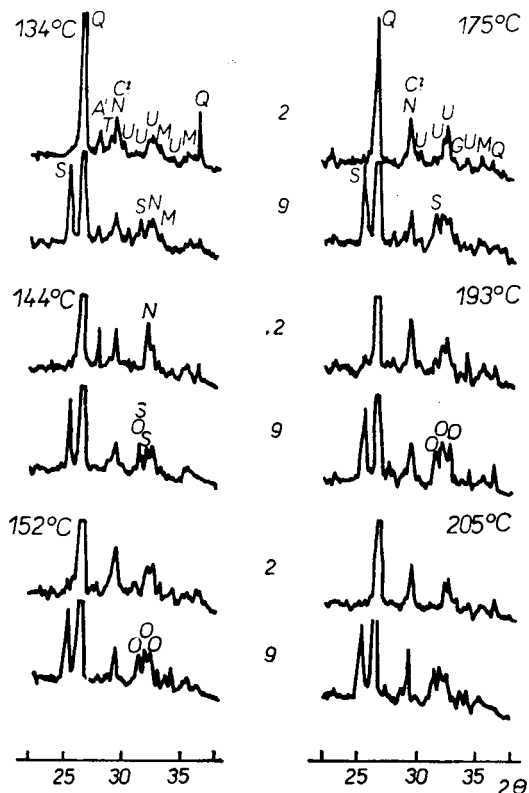
Ve vzorcích (8) a (9) je patrný výraznější obsah CaSO_4 (III), přítomnost HXEL je sporná. V dalších směsích (10)—(12) se jeho obsah postupně zvyšuje, avšak v (13) a (14), hlavně v poslední, vzniklo výrazné množství tobermoritu vedle rovněž vyššího podílu CaSO_4 . Obsah HXEL je na nízké koncentrační úrovni; volný Ca(OH)_2 není obsažen. Na obr. 1 jsou uvedeny rentgenogramy směsí (2) a (9) a na následujícím znázornění (obr. 2) záznamy vzorků (6) a (13).

Zjištění vlivu sádrovce a anhydritu na vlastnosti pórovitého betonu.

Na základě výsledků v předchozí kapitole vyplývá, že při teplotách 152 °C a nižších, pokud není vápno vůči cementu v surovinové směsi v přebytku, vzniká pouze zanedbatelné množství HXEL. Hlavní pojivovou fází je C—S—H gel resp. 11 Å-tobermorit.

Z toho důvodu bylo přikročeno k laboratorním odlevům pórobetonové surovinové směsi a jejího zpracování při teplotách 134 a 193 °C. Použito bylo směsí, které obsahovaly 70 % hm. popílku, 15 % hm. cementu, 15 % hm. vápna a síranovou složku (3 a 5 % sádrovce nebo anhydritu z lokality S. N. V). Příkladově Al činil 0,06 % hm.

Výsledky jsou shrnuty v připojené tabulce II.



Obr. 1. Rentgenové difrakční záznamy směsí (2) a (9). Užití symboly:
 A — hydrogranátová fáze; A' — anortit; C — kalcit; G — C_3A ; M — mullit;
 N — C—S—H gel; O — HXEL; R — $Ca(OH)_2$; Q — křemen;
 S — $CaSO_4$ (III); U — C_3S ; T — 11 Å-tobermorit.

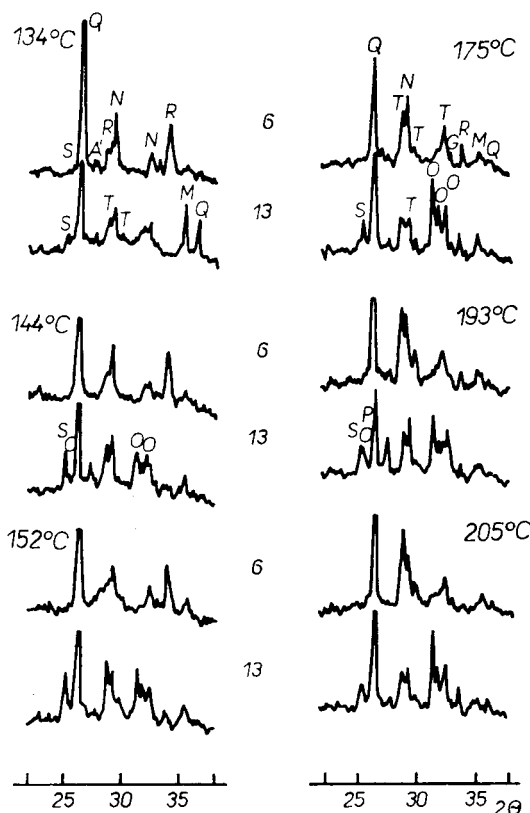
Tabulka II

Složení směsí a fyz. mech. vlastností pórovitých betonů

Ozn. směsi	Sádrovec (% hm.)	Anhydrit (% hm.)	Objemová hmotnost ($kg \cdot m^{-3}$)	Pevnost v tahu (MPa)	Pevnost v tlaku korig. na obj. hm. $600 kg \cdot m^{-3}$ (MPa)
	134 °C/5 h				
1	—	—	583	0,5	1,5
2	3	—	569	1,2	2,7
3	5	—	572	1,3	3,6
4	—	3	612	1,4	3,3
5	—	5	593	1,3	3,0
	193 °C/5 h				
6	—	—	581	1,6	3,3
7	3	—	576	1,3	3,1
8	5	—	561	1,2	2,8
9	—	3	585	1,2	2,4
10	—	5	583	1,2	1,8

Z výsledků je patrné, že při 134 °C bez přísady síranu je pevnost v tahu i tlaku velmi nízká. Přísadou 3 %, hlavně však 5 % sádrovce se pevnost v tlaku zvyšuje více než na dvojnásobek: z 1,5 na 3,6 MPa. Výrazné zvýšení bylo možno prokázat i v případě přísady anhydritu, i když tlakové hodnoty jsou poněkud nižší.

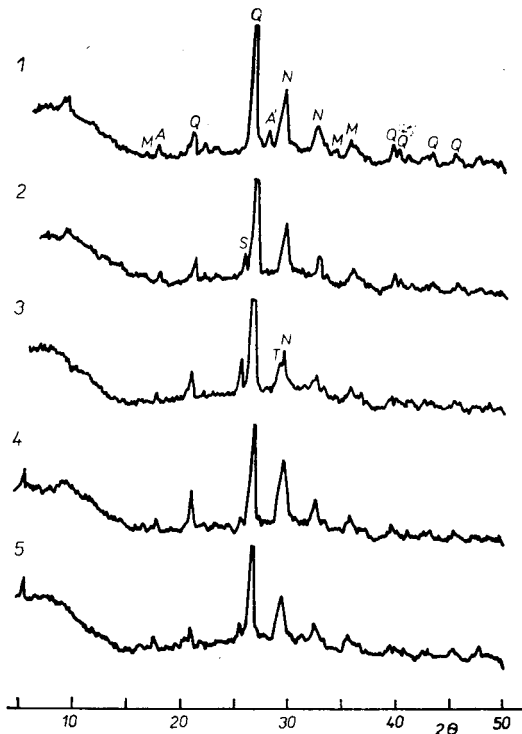
Fázové složení vzorku (1) je typické obsahem C—S—H gelu, neboť difrakce s maximem $\sim 3,03 \text{ \AA}$ se vyznačuje neporušeným profilem. V malém množství je přítomna hydrogranátová fáze, nezreagovaný Ca(OH)_2 nelze bezpečně prokázat.



Obr. 2. Rentgenové difrakční záznamy směsí (6) a (13).

Vzorek (2) se vyznačuje koincencí difrakce $3,08 \text{ \AA}$, příslušející 11 \AA -tobermoritu a $3,03 \text{ \AA}$ odpovídající C—S—H gelu. Rovněž není patrná přítomnost Ca(OH)_2 . V menší míře je obsažen $\text{CaSO}_4(\text{III})$. Rentgenogram směsi (3), jak je to patrné z připojeného záznamu (obr. 3), se vyznačuje podobným charakterem, difrakce $3,50 \text{ \AA}$ odpovídající $\text{CaSO}_4(\text{III})$ je poněkud vyšší. Směs (4) vykazuje velmi nízký obsah $\text{CaSO}_4(\text{III})$, fázové složení vzorku (5) se od předchozího podstatněji neliší. V žádném ze studovaných směsí po hydrotermálním zpracování nebyl prokázán HXEL.

Mikrostruktura vzorků pórovitých betonů bez přísady síranu je patrná z připojených snímků z elektronového rastrovacího mikroskopu (obr. 4, 5).



Obr. 3. Rentgenové difrakční záznamy vzorků pórovitých betonů: 134 °C/5 h.

Hlavní pojivovou složkou je hydrosilikátová fáze v podobě lístků a tyčinek resp. izometrických částic, představující hydrosilikátový gel resp. krystalicky nedokonale vyvinutý tobermorit. Ve vzorcích pórovitého betonu se sádrovcem je naopak hlavní pojivovou fází 11 Å-tobermorit v podobě destičkovitých, navzájem srostlých krystalů (obr. 6).

Z výsledků hodnot pevností vzorků, které byly zpracovány při podstatně zvýšené teplotě (193 °C), vyplývá, že přidávkem síranové složky se výrazně snižují pevnosti a to následkem vzniku HXEL.

Na základě těchto závěrů byly provedeny poloprovozní zkoušky při užití identických surovin, které prokázaly oprávněnost možného užití výrazně nižší teploty autoklávovacího cyklu, přičemž bylo dosaženo plně vyhovujících pevností pórovitého betonu.

ZÁVĚR

Zkoumány byly možnosti přípravy pórovitých betonů na bázi elektrárenského popílku při teplotě podstatně nižší, než se v současné době používá v technické praxi. Bylo zjištěno, že vznik fáze HXEL je vždy spojen s poklesem fyzikálně-mechanických vlastností vzorků.

Při výrobě pórovitých betonů autoklávováním lze snížit podíl nežádoucího hydroxyl-ellestaditu užitím nižší reakční teploty a zvýšením poměru cement: vápno

ve výchozí směsi. Laboratorní i poloprovodní pokusy prokázaly, že zvýšením podílu cementu v surovinové směsi je umožněno snížit teplotu autoklávovacího cyklu až na 134 °C při zachování mechanických vlastností pórobetonu požadovaných normou.

Literatura

- [1] Šauman Z.: *Proceed. Sec. Symp. Sci. Res. Silic. Chem. I.*, 105 (Brno 1972).
- [2] Šauman Z.: *Proceed. Sec. Int. Symp. Aut. Calc. Silic. Build. Prod.*, Paper No 2.4 (Utrecht 1973).
- [3] Šauman Z.: *Silikattechnik* 24, 272 (1973).
- [4] Takemoto K., Kato H.: *Proceed. Vth Int. Congr. Chem. Cement III*, 563 (Tokyo 1968).
- [5] Šauman Z.: *Proceed. Int. Symp. Bezieh. zw. Eigen. KS — Prod. u. Bindemittelaufbau*, Ref. 12 (Karlsruhe 1978).
- [6] Šauman Z., Vavřín F.: *Proceed. VIIth Int. Congr. Chem. Cement II-106* (Paris 1980).
- [7] Šauman Z.: *Sborník VI. Silicem*, 195 (Brno 1984).

ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЯЧЕЙСТЫХ БЕТОНОВ

Зденек Шауман

*Кафедра технологии производства строительных материалов
политехнического института, 602 00 Брно*

Изучена возможность снижения температуры процесса гидротермальной обработки в ходе производства ячеистых бетонов, которые содержит 70 % золы-уноса электростанций включая смесь цемента, извести и Ал-порошка.

При использовании добавки гипсового камня или точнее растворимого ангидрита было доказано, что их небольшая добавка имеет положительное влияние на образование гоберморитической фазы. Однако более высокое содержание сульфатов при температуре обработки равной 193 °C вызывает образование гидроксил-эллестадита $(Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3(OH)_2)$. Названная фаза (в сокращенной форме: HXEL) из-за формы кристаллов почти не обладает связывающими свойствами, вследствие чего доходит к снижению прочности ячеистых бетонов.

Однако если используется более низкая температура процесса автоклавной обработки (152 °C или даже 134 °C) и более высокое отношение составляющих цемент: извест при использовании добавки 3–5 % $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ или $CaSO_4$ (III) возникает небольшое количество HXEL и главной связывающей фазой является C—S—H гел.

Таким способом подготовленные ячеистые бетоны при высокой экономии энергии достигают требуемых физико-механических свойств.

Рис. 1. Рентгеновские дифракционные записи смесей (2) и (9). Используемые символы A — гидрогранатная фаза; A' — анортит; C — кальцит; G — C_3A ; M — муллит; N — C—S—H гел; O — HXEL; R — $Ca(OH)_2$; Q — кварц; S — $CaSO_4$ (III) U — C_3S ; T — II A-тоберморит.

Рис. 2. Рентгеновские дифракционные записи смесей (6) и (13).

Рис. 3. Рентгеновские дифракционные записи образцов бетонов: 134 °C / 5 час.

Рис. 4. Смесь I (без сульфата). Увеличение: 12 200×.

Рис. 5. Смесь в (без сульфата). Увеличение: 11 600×.

Рис. 6. Смесь 3 (5 % гипсового камня). Увеличение: 11 600×.

**TEMPERATURE REDUCTION POSSIBILITIES IN THE AUTOCLAVE
PROCESS OF CELLULAR CONCRETES TECHNOLOGY**

Zdeněk Šauman

*Chair of Building Materials Technology, Technical University
602 00 Brno*

There was studied the possibility how to reduce the temperatures of hydrothermal process during the production of cellular concretes which contain 70 % of power-plant flyash next to the mixture of cement and lime, Al-powder included.

If gypsum rock or soluble anhydrite added, there was proved that a low additive favourably influences the formation of tobermorite phase; however a higher content of sulphates with the processing temperature of 193 °C brings about the formation of hydroxyl-ellestadite ($\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$). The given phase (abbrev.: HXEL) respecting the form of crystals does not almost show any binding properties. Thus reduction of cellular concretes strength takes place.

If the lower temperature of autoclave cycle (152° or even 134 °C) and higher cement:lime proportion is used there is formed, if adding 3—5 % of $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ or CaSO_4 (III), a negligible quantity of HXEL. The main binding phase is C—S—H gel.

With striking energetic economy thus prepared cellular concretes reach required physico-mechanical properties.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mixtures (2) and (9) Applied symbols: A — hydrogarnet phase, A' — anorthite; C — calcite; G — C_3A ; M — mullite; N — C—S—H gel; O — HXEL, R — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Q — quartz; S — CaSO_4 (III); U — C_3S ; T — 11 Å- tobermorite.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of mixtures (6) and (13).

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of cellular concretes, 134 °C/5 h.

Fig. 4. Mixture 1 (without sulphate). Magn.: 12.200 ×,

Fig. 5. Mixture 1 (without sulphate). Magn.: 11.600 ×.

Fig. 6. Mixture 3 (gypsum rock 5 %). Magn.: 11.600 ×.

FLIK T., LIEBIG H.: 16-BIT-MIKROPROZESSORSYSTEME (Systémy se 16 bitovými mikroprocesory). Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York—Tokyo 1985, 287 str. cena 42 DM.

Mikroelektronika je v současné době jeden z nejrychleji se rozvíjejících oborů. Široké využití nových a perspektivních prvků je kromě jejich dostupnosti podmíněno všeobecnou znalostí základních způsobů jejich použití. Tato kniha podává ucelený přehled o vnitřní struktuře, způsobu práce a programování mikropočítačů, založených na 16 bitových mikroprocesorech.

Kniha je rozdělena do sedmi kapitol. První kapitola uvádí čtenáře bez předchozích znalostí do mikroprocesorové techniky. Zabývá se zobrazením čísel v počítači, popisuje obecnou strukturu mikroprocesoru a základy programování v Assembleru. Druhá kapitola se věnuje struktuře 16 bitového univerzálního mikroprocesoru, především z hlediska programování, a podrobně popisuje jeho soubor instrukcí. Tvoří základ pro třetí kapitolu, ve které jsou popsány různé techniky programování, včetně moderního strukturovaného programování. Čtvrtá kapitola je věnována systémové výstavbě mikropočítače na bázi 16 bitového mikroprocesoru. Podrobně popisuje systémovou sběrnici a připojení dalších stavebních prvků mikropočítače včetně přenosu řídicích signálů. V páté kapitole jsou popsány různé možnosti připojení periferních přístrojů k systému. Šestá kapitola se zabývá otázkami přímého přístupu do paměti a uvádí způsoby připojení speciálních periférií (floppy disky, terminál) k mikropočítači. V sedmé kapitole jsou popsány tři nejrozšířenější typy 16 bitových mikroprocesorů INTEL 8086, Zilog Z 8000 a Motorola MC 6800, z nichž se vzhledem k předpokládané výrobě jako nejperspektivnější jeví u nás typ 8086.

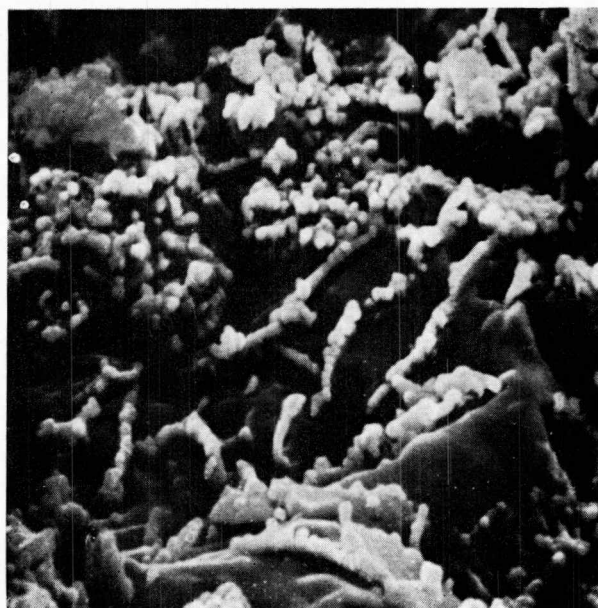
Kniha je napsána formou učebnice, každá kapitola je doplněna řadou kontrolních otázek, jejichž řešení je uvedeno na konci knihy. Množství pečlivě provedených obrázků a přehledně zpracování umožňuje snadné pochopení textu. Kniha nevyžaduje hlubší předchozí znalost a je určena jak vývojovým pracovníkům a studentům, tak všem uživatelům a zájemcům o 16 bitové mikropočítače,

Brenas

Z. Šauman:



Obr. 4. Směs 1 (bez síranu). Zvětšení: 12200×.



Obr. 5. Směs 1 (bez síranu). Zvětšení: 11600×.



Obr. 6. Směs 3 (5 % sádrovce). Zvětšení: 11600×.