

## СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКОЙ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЗОЛ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ СЖИГАНИИ БУРЫХ УГЛЕЙ КАНСКО-АЧИСКОГО БАССЕЙНА

**В. К. Козлова, А. В. Вольф, Е. В. Шкробко**

Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

*Исследован химический и фазовый состав высококальциевых зол, полученных от низкотемпературного сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Изучены физико-механические свойства композиционных гипсоцементных вяжущих веществ, изготовленных с использованием в качестве минеральной добавки зол низкотемпературного сжигания бурых углей.*

**Ключевые слова:** высококальциевая зола, низкотемпературное сжигание, гипсоцементные вяжущие вещества.

### ВВЕДЕНИЕ

К сульфатированным цементам относятся композиционные вяжущие вещества, состоящие из смеси портландцемента и большого количества сульфата кальция в виде ангидрита или полуводного гипса, содержащие дополнительно различные минеральные добавки. В отечественной литературе такие композиции называют гипсоцементно-пуццолановыми вяжущими веществами, сульфат кальция в их составе представлен в основном, полуводным гипсом [1].

Гидратация и твердение гипсоцементных вяжущих веществ, не содержащих активных минеральных добавок, сопровождается деструктивными процессами, приводящими к снижению прочности и даже разрушению цементного камня. В качестве активных минеральных добавок авторами рекомендовался доменный гранулированный шлак и пуццолановые добавки, представленные активным кремнеземом (трепел, диатомит, опока).

К настоящему времени круг рекомендуемых минеральных добавок значительно расширен, рядом авторов показана высокая эффективность применения горелых пород (глиежей), метакаолинита, цеолитов и цеолитизированных пород, в том числе в сочетании с микрокремнеземом. Общим свойством всех перечисляемых добавок является их высокая активность при взаимодействии со свободным гидроксидом кальция в составе цементного теста.

Считается, что благодаря этому взаимодействию достигается значительное снижение содержания свободного гидроксида кальция, при этом уменьшается количество гид-

ратных фаз, образование которых сопровождается деструктивными процессами. В то же время автором [2] показано, что введение минеральных добавок, обладающих такой активностью, приводит лишь к более позднему появлению признаков разрушения, особенно при использовании минеральных добавок, представленных активным кремнеземом.

В производстве гипсоцементных композиционных вяжущих ранее не рассматривалась возможность применения минеральных добавок, не способных взаимодействовать с гидроксидом кальция, даже содержащих в своем составе какое-то количество свободного гидроксида кальция и обладающих вяжущими свойствами.

К таким материалам относятся высококальциевые золы. Они являются настоящими гидравлическими цементами, химические процессы их гидратации недостаточно изучены. Типичным представителем таких зол являются золы от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна.

В работе [3] показана возможность получения высокоэффективных гипсозольных и гипсоцементнозольных вяжущих веществ, при изготовлении которых в качестве минеральной добавки использовалась высококальциевая зола, получаемая при высокотемпературном сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна.

На основе строительного гипса и высококальциевых зол с добавкой цемента и без него могут быть получены смешанные сульфатированные вяжущие высокого качества.

Однако, при высокотемпературном сжигании, которое имеет место на всех котлах,

сжигающих в настоящее время бурые угли КАБ, температура в зоне факела составляет 1400-1500°C, что приводит к выбросу в составе дымовых газов большого количества оксидов серы, азота и др.

С целью снижения загрязняющего воздействия на окружающую среду на ряде проектируемых и расширяемых тепловых электростанций предусматривается использование котлов циркуляционного действия, в которых температура сжигания топлива может варьироваться в широких пределах, от 650 до 1150°C.

При высокотемпературном (факельном) сжигании топлива значительная часть свободного оксида кальция в составе зол находится в пережженной трудногасящейся форме. При наличии в затвердевшем зольном камне части оксида кальция в незагашенном состоянии сохраняется опасность возникновения деструктивных процессов в отдаленные сроки твердения за счет протекающего процесса превращения оксида кальция в гидроксид кальция, а также за счет возможности позднего образования этtringита. В начальный период гидратации и твердения золосодержащих вяжущих веществ деструктивные явления могут быть связаны с бурным образованием большого количества этtringита.

#### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Для изучения состава и свойств зол низкотемпературного сжигания было выполнено экспериментальное сжигание бурых углей Березовского разреза КАБ на опытной установке АО «Казахский НИИ энергетики им. академика Ш.Ч. Чокина», являющейся моделью котлов циркулярного действия.

Максимальное содержание оксидов серы в дымовых газах составило 110 мг/м<sup>3</sup> при предельно допустимом 400 мг/м<sup>3</sup>, содержание оксидов азота – 140 мг/м<sup>3</sup> при предельно допустимом 200 мг/м<sup>3</sup>.

Снижение содержания оксидов серы в дымовых газах сопровождалось значительным увеличением количества сульфата кальция в зольных остатках. В зольной части увеличилось также содержание вторичных карбонатов за счет взаимодействия углекислого газа с оксидом кальция.

При низкотемпературном сжигании зольные остатки не содержат шлаковых частиц, т.к. при таком режиме не образуется стеклофаза.

В таблице 1 приведен химический состав золы низкотемпературного сжигания, а

также золы от сжигания этих же углей в эксплуатируемых котлах.

По данным физико-химических методов анализа выполнен расчет содержания отдельных фаз для экспериментальной и высокотемпературной зол (таблица 2).

Из сравнения приведенных данных видно, что золы, получаемые при низкотемпературном и высокотемпературном сжигании бурых углей, при сравнительно близком валовом химическом составе имеют различный фазовый состав.

В золе низкотемпературного сжигания содержится повышенное количество частиц несгоревшего топлива, значительно большее количество свободного оксида кальция, алюминатов кальция, карбоната и сульфата кальция, при меньшем содержании двухкальциевого силиката.

Поскольку экспериментальные золы получены при температуре в топке 830-870°C, увеличение в них количества свободного оксида кальция является желательным, так как он мягкообожжен и гидратируется без деструктивных процессов.

Повышение его количества приводит к росту потенциальных возможностей золы как самостоятельного вяжущего вещества.

Многokратная циркуляция частиц угля в процессе сжигания способствует образованию вторичных карбонатов на базе оксида кальция, возникающего при разложении гуматов кальция.

Суммарное количество клинкерных минералов в обеих золах практически одинаково, однако в экспериментальной золе преобладают алюминаты кальция, а в высокотемпературной золе – силикаты кальция.

На приведенной дериватограмме золы низкотемпературного сжигания бурых углей (рисунок 1) основная часть потерь массы при нагревании соответствует температурам разложения карбонатов магния и кальция. Количество карбонатов в составе золы превышает 20%.

Остальная часть состава зол низкотемпературного сжигания представлена малоизмененной минеральной частью топлива (дегидратированные глинистые частицы, песок, гематит) при полном отсутствии стеклофазы, в то время как в золах высокотемпературного сжигания ее содержание составляет 60-70%.

В таблице 3 приведено сравнение основных свойств зол бурых углей, полученных при низкотемпературном и высокотемпературном сжигании.

СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ ЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКОЙ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЗОЛ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ СЖИГАНИИ БУРЫХ УГЛЕЙ КАНСКО-АЧИСКОГО БАССЕЙНА

Таблица 1 – Химический состав высококальциевых зол бурых углей

Виды зол	Химический состав, %							
	п.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Низкотемпературное сжигание	9,97	33,10	12,93	6,37	27,40	3,21	1,50	4,18
Высокотемпературное сжигание	1,38	32,12	9,47	10,88	34,72	5,47	1,04	3,15

Таблица 2 – Фазовый состав зол бурых углей КАБ

Наименование фаз	Количество фаз, %	
	зола низкотемпературного сжигания	зола высокотемпературного сжигания
1. Несгоревшие частицы топлива	4,60	1,24
2. CaO свободный	13,50	4,12
3. Карбонат кальция, CaCO <sub>3</sub>	7,50	2,49
4. Сульфат кальция (ангидрит)	7,70	5,42
5. Силикаты кальция (в расчете на 2CaO·SiO <sub>2</sub> )	5,20	11,12
6. Аллюминаты кальция (в расчете на CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	12,80	4,70
7. Сульфид кальция, CaS	1,53	–

Таблица 3 – Свойства зол бурых углей Березовского разреза КАБ

Виды зол	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
					начало	конец
зола низкотемпературного сжигания	1,97	0,71	286,0	61,5	180	600
зола высокотемпературного сжигания	2,32	1,52	201,4	20,6	8	60

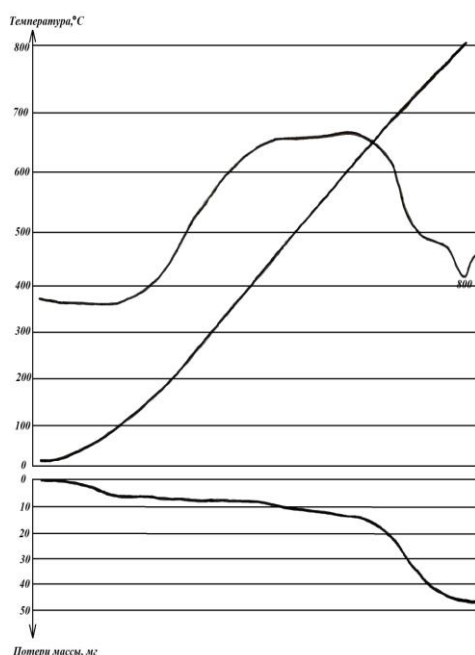


Рисунок 1 – Дериватограмма золы низкотемпературного сжигания бурых углей

Зола низкотемпературного сжигания характеризуется пониженной истинной плотностью за счет развитой пористой структуры частиц, насыпная плотность этих зол также значительно ниже, чем у зол высокотемпературного сжигания.

Экспериментальная зола обладает высокой водопотребностью и отличается медленным схватыванием, однако, в отличие от большинства зол, получаемых при высокотемпературном сжигании Канско-Ачинских бурых углей, обладает равномерным изменением объема при твердении.

С учетом особенностей состава и свойств зол низкотемпературного сжигания бурых углей КАБ была изучена возможность их использования в качестве минеральной добавки при изготовлении композиционных гипсоцементных вяжущих веществ.

В качестве основных компонентов получаемого вяжущего использовался строительный гипс марки Г-5 и портландцемент цементного завода ОАО "Искитимцемент" марки ЦЕМ I – 42,5 Б.

Состав композиционного гипсоцементного вяжущего отвечает рекомендациям [1]: 50% строительного гипса, 30% портландцемента, 20% минеральной добавки. Нормальная плотность теста – 45,4%.

Сформованные образцы-кубы с ребром 2 см твердели во влажных условиях в течение 28 суток, затем хранились на воздухе в течение 1 года.

Предел прочности при сжатии через 1 сутки составил 5,65 МПа, через 28 суток – 16,85 МПа, через 1 год – 22,45 МПа.

Деструктивные явления при твердении образцов отсутствовали. Усадочные дефор-

мации при твердении полученного композиционного гипсоцементного вяжущего отсутствовали, наблюдалось расширение 0,5-0,7 мм/м.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Несмотря на то, что при низкотемпературном сжигании бурых углей принципиально меняется состав зол и их свойства, получаемые золы могут успешно использоваться в качестве минеральной добавки при изготовлении композиционных гипсоцементных вяжущих веществ.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Волженский, А. В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А. В. Волженский, В. И. Стамбулко, А. В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1971. – 62 с.
2. Алкснис, Ф. Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов / Ф. Ф. Алкснис. – Л.: Стройиздат, 1988. – 55 с.
3. Шкрабко, Е. В. Эффективные цементно-золевые композиционные вяжущие вещества / Е. В. Шкрабко, А. М. Маноха, Е. Н. Гущина и др. // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1/2. – С. 153-156.

**Козлова В.К.** – д.т.н., профессор кафедры «Строительные материалы» ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: kozlova36@mail.ru.

**Вольф А.В.** – к.т.н., доцент кафедры «Технология и механизация строительства» ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: volf.anna@mail.ru.

**Шкрабко Е.В.** – аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.