

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ГИДРАТАЦИЯ ЗОЛЫ КАНСКО-АЧИНСКИХ УГЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

В.М. Каракулов

Из предварительно гидратированной золы канско-ачинских углей может быть получен силикатный кирпич прочностью 20–45 МПа. Предложено уравнение для определения оптимального времени предварительной гидратации золы. Исследованы фазовые превращения в золе в процессе гидратации.

Ключевые слова: высококальциевая зола, канско-ачинские угли, предварительная гидратация, силикатный кирпич.

Мировой опыт показывает, что тепловые электрические станции (ТЭС) на твёрдом топливе могут работать по безотходной технологии, полностью утилизируя образующиеся золу и шлак в строительные материалы. Так в КНР показатель использования зол и шлаков в некоторых энергогенерирующих компаниях составляет 100 %, а в целом по стране – 75–80 % [1]. С этой целью в Китае рядом с большинством ТЭС построены заводы силикатного кирпича, в составе которого может быть до 90 % золы и шлака, а остальное – вяжущие вещества (известь, гипс).

В настоящее время в России некоторые энергетические компании также проявляют интерес к созданию подобных технологий. Особенно выгодными в этом плане могут быть ТЭС, использующие канско-ачинские угли (КАУ). Образующаяся при их сжигании зола является высококальциевой и уже содержит в своём составе вяжущие компоненты – известь (свободный СаО), цементные (клинкерные) минералы, ангидрит. Наличие в высококальциевых золах части свободного СаО в пережженном и закрытом другими фазами состоянии требует мероприятий по устранению неравномерности изменения объёма при твердении. Одним из таких мероприятий является предварительная гидратация (гашение) золы.

Для предварительной гидратации золы как отдельно, так и в составе формовочных смесей при получении различных строительных материалов предложено множество способов с использованием насыщенного или перегретого пара, обычной, горячей или перегретой воды. Эти способы обобщены в работе [2]. Изменением температуры и давления пара или воды, продолжительности гидратации устраняется неравномерность изменения объёма при твердении любых высококальциевых зол.

Однако в процессе предварительной

гидратации высококальциевых зол любыми способами, естественно, неизбежно и более интенсивно, чем пережженный и закрытый другими фазами свободный СаО, гидратируются активные фазы высококальциевых зол – клинкерные минералы, активный, легкогидратирующийся СаО, а в некоторых условиях и ангидрит. В связи с этим, наряду с уменьшением в золе количества медленногидратирующегося СаО, неуклонно снижаются её первоначальная активность, вяжущие свойства. При снижении содержания медленногидратирующегося СаО до безопасных величин гидратированная зола обычно настолько теряет свою активность, что становится непригодной в качестве самостоятельного вяжущего в нормальных условиях и в большинстве случаев при пропаривании при атмосферном давлении.

Нашими исследованиями установлено [3], что для высококальциевой золы от сжигания КАУ наиболее эффективна гидратация (гашение) в сухом неувлажнённом состоянии насыщенным водяным паром при давлении выше атмосферного. Такая гидратация позволяет надёжно загасить свободный СаО с минимальным протеканием гидратации других фаз и процессов гидротермального синтеза, что в конечном итоге максимально сохраняет активность золы. При этом в процессе гашения отсутствует схватывание золы, сохраняется или даже несколько увеличивается её дисперсность. Наиболее рациональным направлением использования гашеной золы является изготовление из неё силикатного кирпича. Из гашёной золы, были получены прессованные образцы прочностью 23–45 МПа, удовлетворяющие всем требованиям стандарта на силикатный кирпич [3]. Из гашёной золы и шлака Барнаульской ТЭЦ–3 был получен силикатный кирпич прочностью 20–40 МПа при сжатии и 3–7 МПа при изгибе [4].

В связи с колебаниями состава и

свойств золы для разных проб требуется разное время предварительной гидратации при одном и том же давлении пара. В промышленности строительных материалов в автоклавной технологии чаще всего используют давление насыщенного водяного пара 0,9 или 1,3 МПа (8 или 12 избыточных атмосфер). Цель настоящего исследования – оптимизация параметров предварительной гидратации золы КАУ при 0,9 МПа.

В работе использовались 7 проб золы, свойства которых приведены в таблице 1, а химический состав – в таблице 2

Из представленных в таблице 1 и 2 данных следует, что свойства золы, используемой в эксперименте, соответствуют типичным показателям, характерным для зол, образующихся от сжигания КАУ в парогенераторах с жидким шлакоудалением.

Гидратацию золы в сухом состоянии осуществляли насыщенным паром в лабораторном автоклаве по режимам: подъем давления до 0,9 МПа – 1 ч; выдержка при этом давлении – 0, 0,5, 1, 2 и 4 ч; снижение давления до атмосферного – 1,5 ч естественным остыванием автоклава.

Затем гидратированную золу увлажняли 10 % воды, прессовали образцы диаметром и высотой 50 мм при удельном давлении 20 МПа, которые запаривали в лабораторном автоклаве при 1,3 МПа по режиму 2 + 4 + 2 ч. После автоклавной обработки через лупу осматривали поверхность образцов с целью обнаружения трещин, измеряли диаметр, испытывали на прочность при сжатии. Фазовые превращения в золе в процессе гидратации изучали рентгенофазовым и дифференциально-термическим способами.

Результаты испытания образцов из гидратированной золы представлены в таблице 3. По мере увеличения времени гидратации у образцов из гидратированной золы уменьшается расширение. При сокращении расширения до значений менее 1 % исчезают трещины неравномерного изменения объема при твердении, и резко увеличивается прочность, что свидетельствует об устранении деструктивных процессов вследствие гашения СаО в период предварительной гидратации золы. После устранения деструкции наблюдается тенденция уменьшения прочности образцов по мере увеличения времени предварительной гидратации. Это может быть следствием углубления гидратации клинкерных минералов и процессов гидротермального синтеза в период предварительной гидратации золы.

В результате компьютерной обработки

данных таблицы 3 и показателей свойств получено уравнение для определения времени предварительного гашения (t , ч), необходимого для устранения деструкции, которое пропорционально содержанию свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}$) и имеет вид:

$$t = 0,43 \text{ CaO}_{\text{св}} - 0,42, \quad r = 0,778$$

На рентгенограмме исходной золы (рисунк 1) идентифицируется кварц (4,24, 3,34, 2,45, 2,28, 2,23, 2,11) · 10⁻¹⁰ м, свободный СаО (2,77, 2,40) · 10⁻¹⁰ м, ангидрит (3,50, 2,85, 2,45, 2,20) · 10⁻¹⁰ м, гематит (2,69, 2,53, 2,20) · 10⁻¹⁰ м, геленит (2,85, 2,40, 2,28) · 10⁻¹⁰ м. Широкий тройной дифракционный максимум в области углов 16–17° с вершинами (2,77, 2,69 и 2,66) · 10⁻¹⁰ м, кроме свободного СаО (2,77 · 10⁻¹⁰ м), вероятно, формируется из наиболее сильных отражений некоторых клинкерных минералов – β-С₂S (2,78, 2,73) · 10⁻¹⁰ м, С₃S (2,77, 2,73), С₃A (2,79, 2,70) · 10⁻¹⁰ м, С₄AF (2,77, 2,67, 2,63) · 10⁻¹⁰ м, С₂F (2,80, 2,68) · 10⁻¹⁰ м.

После гидратации золы в автоклаве в течение времени, необходимого для устранения деструкции, на рентгенограмме резко сократились дифракционные максимумы 2,77 и 2,40 · 10⁻¹⁰ м, что связано с гидратацией свободного СаО и клинкерных минералов. Появление заметных количеств Са(ОН)₂ фиксируется возникновением линий (4,93, 3,11, 2,63) · 10⁻¹⁰ м. Кроме того, возникает дифракционный максимум 3,04) · 10⁻¹⁰ м и усиливается максимум 2,28) · 10⁻¹⁰ м, что можно объяснить возникновением СаСО₃ вследствие карбонизации Са(ОН)₂. Пик 2,40 · 10⁻¹⁰ м после гашения золы до устранения деструкции полностью не исчезает, что может быть связано как с наличием в ней некоторого количества негидратированного СаО, так и с присутствием в золе геленита, а также с возникновением некоторых гидратных новообразований, у которых имеются сильные линии, соответствующие межплоскостному расстоянию, равному или близкому 2,40 · 10⁻¹⁰ м – С–S–H (II), С₂SHα- гидрат.

Кривые ДТА исходной золы (1, 3 и 5 на рисунке 2) имеют разное выраженные по величине, ширине и местоположению экзотермические эффекты с началом при 350–400 °С, максимумом при 520–840 °С, и окончанием при 600–900 °С. Эти эффекты, возможно, обусловлены выгоранием коксовых и полукоксовых остатков разной степени метаморфизма, а также с кристаллизацией стекол разного состава.

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ГИДРАТАЦИЯ ЗОЛЫ КАНСКО-АЧИНСКИХ УГЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ
СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА**

Таблица 1 – Строительно-технические свойства золы

№№ проб	S _{уд} , м ² /кг	Ост. на сите 008, %	ппп, %	СаО _{св} %	Водопо- требность, %	Сроки схватывания, час–мин	
						начало	конец
1	312	10,0	1,1	4,5	26	0–32	1–05
2	273	6,3	2,3	5,2	25	0–50	1–50
3	337	7,0	1,2	5,7	27	0–15	0–35
6	537	6,6	2,1	3,8	24	0–45	1–40
7	430	7,4	3,6	2,5	20	1–05	1–35
8	363	10,0	1,0	3,0	17	0–55	1–30
56	245	8,4	2,9	6,7	23	0–09	0–31

Таблица 2 – Химический состав золы

№№ проб	Содержание оксидов, %						ппп
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	
3	27,92	10,59	14,47	40,50	4,89	4,25	1,23
6	29,32	11,27	14,79	36,96	4,40	2,70	2,10
7	30,90	12,60	10,70	38,90	1,50	2,40	3,64

Таблица 3 – Результаты испытания образцов из гидратированной золы

№№ проб	Время предварительной гидра- тации, ч	Расширение, %	Прочность при сжатии, МПа
1	0	5,4	7,4
	0,5	0,5	25,7
	1	0,3	26,1
	2	0,1	23,3
	4	0,2	20,2
2	0	8,2	5,0
	0,5	2,1	10,8
	1	0,2	38,1
	2	0,1	37,4
	4	0,1	32,7
3	0	12,7	3,2
	0,5	10,9	6,7
	1	1,8	11,2
	2	0,3	44,7
	4	0,1	43,2
6	0	10,0	5,9
	0,5	5,8	13,2
	1	0,5	27,8
	2	0,2	26,5
	4	0,2	26,9
7	0	4,3	12,7
	0,5	0,8	31,0
	1	0,2	33,2
	2	0,2	31,8
	4	0,2	30,5
8	0	0,9	23,3
	0,5	0,2	24,1
	1	0,1	25,7
	2	0,2	24,6
	4	0,1	16,4

Примечание: * – образцы имеют трещины

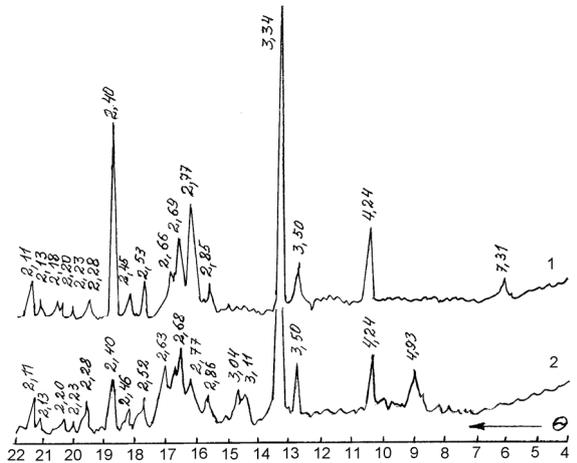


Рисунок 1 – Рентгенограммы золы пробы № 56: а – исходной; б – гидратированной 2 ч

После гидратации золы в автоклаве (кривые 2, 4, 6 и 7) максимумы и окончания экзотермических эффектов сдвигаются в область более низких температур. Эндозффекты при 525–530 и 580–600 °С связаны с дегидратацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и, возможно, гидротерматов. На всех термограммах гидратированной золы появляется ярко выраженный эндотермический эффект, начинающийся при 750–800 °С с максимумом при 780–845 °С и окончанием при 850–900 °С, связанный с окончательной дегидратацией гидросиликатов и диссоциацией CaCO_3 , возникшего в результате карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Потеря массы у гидратированной золы (рисунок 3) на всех участках термогравиметрической кривой больше, чем у исходной, но наиболее интенсивно этот процесс идёт в диапазоне температур от 720 до 850 °С, что может быть связано с наличием в золе таких новообразований как вторичный CaCO_3 и гидросиликаты кальция.

Таким образом, в результате фазового анализа выявлено, что после гидратации золы до устранения неравномерности изменения объёма, в ней существенно уменьшается количество свободного CaO , уменьшается доля клинкерных минералов. В результате возникают $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вторичный CaCO_3 , продукты гидратации клинкерных минералов и гидротермального синтеза – гидросиликаты, гидрогранаты и др. Все эти фазы могут в дальнейшем принимать участие в процессах гидротермального синтеза при автоклавной обработке изделий из гидратированной золы. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает в реакции с кислыми фазами золы. CaCO_3 оказывает положительное модифицирующее влияние на формирование AFm и гидросиликатных фаз.

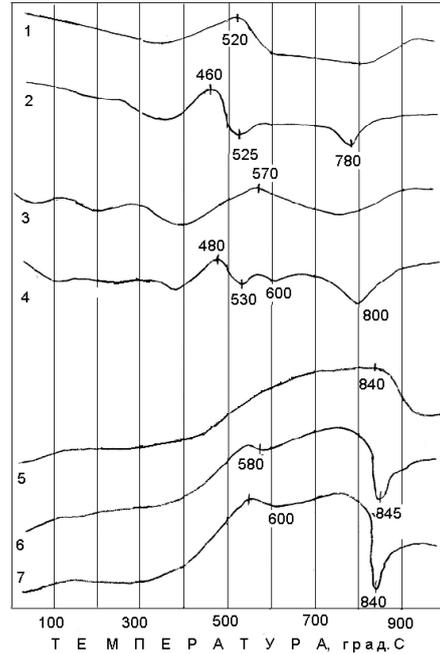


Рисунок 2 – Термограммы (ДТА) золы: 1 – проба № 2, исходная; 2 – то же, гидратированная 1 ч; 3 – проба № 3, исходная; 4 – то же, гидратированная 2 ч. 5 – проба № 7, исходная; 6 – то же, гидратированная 0,5 ч; 7 – то же, гидратированная 4 ч

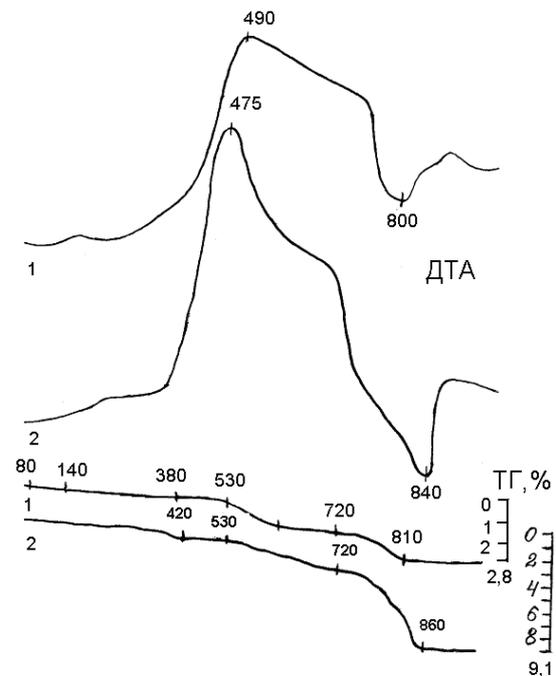


Рисунок 3 – Дериватограммы золы пробы № 56: 1 – исходной; 2 – гидратированной 2 ч

Продукты начальной гидратации клинкерных минералов и гидротермального синтеза, как правило, высокоосновны [5], поэто-

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ГИДРАТАЦИЯ ЗОЛЫ КАНСКО-АЧИНСКИХ УГЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

му при запаривании изделий из гидратированной золы они могут участвовать в дальнейших процессах гидротермального синтеза с присоединением кислых компонентов и переходом в менее основные фазы. Таким образом, только в автоклавных условиях максимально реализуются вяжущие свойства гидратированной высококальциевой золы. Из золы, гидратированной до устранения неравномерности изменения объема могут быть получены автоклавные материалы прочностью 20–45 МПа (таблица 3).

Для практической реализации предварительной гидратации золы можно использовать вертикальные автоклавы, аналогичные реакторам, применявшимся в г. Таллине для гашения высококальциевой золы прибалтийских сланцев [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Официальное представительство Fujian Haiyuan Automatic Equipments Co., Ltd в РФ и СНГ. [Электронный ресурс] \ – Режим доступа:

<http://www.haiyuan-group.ru/content/view/60/> . – Загл. с экрана (дата обращения 07.02.2011).

2. Каракулов В.М. Стеновые материалы из золы канско-ачинских углей от парогенераторов с жидким шлакоудалением: дис. ... канд. техн. наук / В.М. Каракулов. – АлтГТУ им. И.И.Ползунова, Барнаул, 1998. – 208 с.

3. Использование золы бурых углей канско-ачинского бассейна в производстве строительных материалов / В.К. Козлова, Г.И. Овчаренко, А.В. Ришес, В.М. Каракулов, Л.Г. Плотникова // Материалы всероссийской научно-практической конференции «Комплексное использование природных ресурсов». – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984. – С. 96–98.

4. Получение силикатных материалов из зол бурых углей / В.К. Козлова, Г.И. Овчаренко, В.М. Каракулов // Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов и изделий: Тез. докл. всеююз. совещ. – Чимкент, 1986. – Т. 2. – С. 891–892.

5. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.

6. Оямаа Э.Г. Строительные детали из сланцевых автоклавных бетонов / Э.Г. Оямаа. – Л.: Стройиздат, 1969. – 142 с.

УДК 69: 574

ЭКОДОМ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СТРОИТЕЛЬСТВА НА АЛТАЕ

А.А. Кикоть, Т.А. Артамонова, С.М. Алаева, С.К. Марьина

В статье раскрыто понятие экодом, как система, и приведены основные принципы его строительства. Рассмотрены некоторые социальные проблемы, решением которых, в том числе, может являться экодом. Обоснована эффективность строительства экодомов на Алтае за счет климатических особенностей и энергетической ситуации на рынке региона. А также приведены существующие объекты экодомов в Алтайском крае и республике Алтай.

Ключевые слова: экодом, альтернативные источники, энергия.

Экодом – это концепция дома, где «экологично» и «экономично» сосуществуют одновременно.

Экодом – это система с положительным экологическим ресурсом. Она состоит из дома нулевого энергопотребления и приусадебного участка. Участок предназначен для переработки и утилизации отходов и выращивания сельхозпродукции. Экодом должен быть доступен по цене большей части населения.

Таким образом экодом отвечает трем основным принципам:

1. Тепло, горячая вода и электричество в экодоме преимущественно за счет энергии солнца и ветра.

2. Для строительства экодому должны использоваться местные строительные материалы, малозатратные по способу добычи, переработке и перевозке.

3. При эксплуатации экодому необходимо применять естественные биоинтенсивные технологии для утилизации органических отходов.

Строительство экодому может решить на определенном уровне следующие про-