

ВЯЖУЩЕЕ ИЗ ЗОЛЫ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА И ПРОЦЕССЫ ПРИ ЕГО ТВЕРДЕНИИ

Н. С. ДУБОВСКАЯ, П. Г. УСОВ

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергом)

По своей природе зола твердого топлива представляет собой сложный силикатный комплекс. Характерной особенностью исследуемой золы является преобладание в ней стекловидного компонента в виде пустотелых сферических образований размером от 15—20 микрон до 0,4 мм с толщиной стенки до 5 микрон. Показатель преломления у обломков находится в пределах 1,498—1,540, что позволяет установить кремнеземистый характер стекловидного компонента. Химический состав исследуемой золы виден из табл. 1.

По химическому составу золу следует считать гидравлической добавкой [1, 2, 3] с невысокой гидравлической активностью.

С целью повышения активности золы исследовался метод диспергирования и химического активирования путем одновременного помола в шаровой мельнице золы и активирующей добавки.

Помол золы способствует обнажению поверхностей частиц, имеющих преимущественно кремнеземистый характер, а вводимая добавка пробуждает вяжущие свойства этих частиц. Все вместе делает золу химически активной.

На этом активировании золы и основывается получение зольного вяжущего.

Количественной характеристикой степени активирования золы принята механическая прочность образцов при сжатии, изготовленных на зольном вяжущем и песке в соотношении 1:3 путем прессования [4].

Степень измельчения зольного вяжущего характеризуется величиной удельной поверхности.

Состав зольного вяжущего на основании проведенных исследований содержит 70 процентов золы и 30 процентов негашеной извести.

В процессе работы изучено влияние тонины помола вяжущего на его активность. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Химический состав исследуемой золы

Таблица 1

№ п.п.	№ проб	Содержание составных частей в проц.								
		потери при прокаливании	кремнезем	глинозем	окись железа	окись кальция	окись магния	сернистые соединения	окись кальция свободная	кремневая кислота активная
1	1	8,20	59,52	17,71	5,19	3,80	1,70	1,29	0,44	4,41
2	2	7,28	62,40	18,33	4,47	3,90	1,81	следы	0,38	4,58
3	3	7,24	69,28	21,03	4,07	3,00	1,70	0,34	0,61	4,48
4	4	7,68	62,08	20,71	3,99	3,20	1,92	0,34	0,53	4,35
5	5	6,32	66,60	17,85	2,85	3,20	1,69	следы	0,42	4,64
6	зола циклона	9,34	59,41	20,01	4,44	3,34	1,64	0,41	0,91	4,71

Таблица 2

Влияние степени измельчения на активность зольного вяжущего

Состав вяжущего в проц.	Вид золы и характер добавки	Удельная поверхность, см ² /г	Предел прочности при сжатии в кг/см ² через						Водное твердение			
			7 дн.	14 дн.	28 дн.	56 дн.	90 дн.	7 дн.	14 дн.	28 дн.	56 дн.	90 дн.
70	Зола из отстойника, известь негашеная	5289	28	30	33	34	28	—	24	37	34	33
«	«	6400	28	30	31	34	42	—	28	37	33	37
«	«	7600	35	39	40	44	56	—	28	54	56	82
«	«	9137	32	50	52	63	42	—	44	63	89	98

Полученное вяжущее достаточно воздушно и водостойко. Это видно по постоянно растущему пределу прочности при сжатии в условиях воздушной и водной среды.

Процессы при твердении подобного вида вяжущих исследованы недостаточно. В основном процесс сводится к взаимодействию между кремнеземом и гидратом окиси кальция, а также глиноземом и гидратом окиси кальция [5, 6].

Продукты твердения зольного вяжущего исследовались путем химического и термического анализов.

Для проведения исследований продуктов твердения зольного вяжущего изготавливались образцы из теста и хранились в воздушно-влажной среде, лишенной углекислоты. В продуктах твердения в различные сроки определялась несвязанная гидроокись кальция и химически связанная вода. Результаты определений приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что в течение года твердения наблюдается уменьшение количества гидроокиси кальция и увеличение содержания химически связанной воды в продуктах твердения зольного вещества. Та-

Таблица 3

Состав вяжущего по компонентам	Удель- ная по- верх- ность, см ² /г	Содержание гидрата окиси кальция в % через							Содержание связанной воды в % через						
		3 дня	7 дней	14 дней	28 дней	2 ме- сяца	6 меся- цев	1 год	3 дня	7 дней	14 дней	28 дней	2 месяца	6 месяцев	1 год
		Зола № 1, известь	3600	28,12	28,14	21,74	19,54	19,50	9,60	9,04	9,97	14,70	14,30	15,01	15,20
Зола №2, известь	3600	29,14	29,01	24,04	19,01	19,50	10,4	9,94	9,48	13,80	14,10	15,30	15,30	16,37	19,44
Зола № 3, известь	3600	29,12	28,09	25,04	19,04	14,70	11,3	10,82	9,91	13,93	14,24	15,36	16,30	16,41	18,58
Зола № 1, известь	6400	24,60	22,40	22,04	19,90	19,40	9,4	9,34	—	—	—	—	—	—	—
Зола № 1, известь	7600	25,40	22,30	21,07	20,40	20,40	10,8	10,01	—	—	—	—	—	—	—
Зола № 1, известь	9137	22,40	20,10	19,80	18,60	18,40	10,1	10,01	—	—	—	—	—	—	—
Зола № 1, известь	5289	—	—	—	—	—	—	—	9,91	13,91	14,01	14,99	15,04	16,01	18,40
Зола № 4, известь	3600	—	—	—	—	—	—	—	9,41	13,44	14,21	15,98	16,30	16,38	18,91

кое явление позволяет заключить, что гидроокись кальция при твердении вступает в химическое взаимодействие с составными частями золы, связывая при этом воду дополнительно к той, которую связала известь при гидратации в момент затворения вяжущего.

При этом образуются новообразования, придающие затвердевшему вяжущему свойства гидравличности [3, 7].

Продукты твердения зольного вяжущего были подвергнуты термическому анализу. Термограммы твердеющего вяжущего сняты на установке, смонтированной в Томском политехническом институте на кафедре технологии силикатов.

Эталоном при анализе служил прокаленный до 1100° исследуемый материал. Скорость нагрева при анализе составила $15-20^{\circ}$ в минуту.

Анализируя термические кривые вяжущего, твердеющего различные промежутки времени, на кривых можно заметить несколько в зависимости от срока твердения эндотермических эффектов.

Для ранних и поздних сроков твердения характерен низкотемпературный эффект в интервале $100-200^{\circ}$. Более высокотемпературный эндотермический эффект в интервале $500-600^{\circ}$. Для поздних сроков твердения вяжущего, кроме названных эффектов, характерны эндотермические эффекты в интервале $700-800^{\circ}$, $900-1000^{\circ}$.

Низкотемпературный эндотермический эффект ($100-200^{\circ}$) на термограммах образцов с длинным сроком твердения имеет более ярко выраженный характер, чем на термограммах с коротким сроком твердения.

Различный характер низкотемпературного эффекта и появление со временем новых эффектов позволяет заключить, что при твердении зольного вяжущего идут химические и физические процессы, приводящие к изменению состава твердеющего материала и структуры продуктов твердения со временем.

Температурные эффекты на кривых могут быть истолкованы следующим образом.

Первая эндотермическая остановка ($100-200^{\circ}$) характерна для процесса потери свободной воды, включая воду гелеобразных продуктов твердения вяжущего.

Вторая эндотермическая остановка при $500-600^{\circ}$ возникает в результате разложения гидроокиси кальция. Названный эффект на кривой нагревания образца, твердеющего 9 месяцев, имеет более четко выраженный характер; что указывает по данным П. И. Баженова [8] на кристаллическую структуру новообразования к названному сроку твердения.

Третья эндотермическая остановка при $700-800^{\circ}$ соответствует разложению гидратированных новообразований, получившихся при взаимодействии гидроокиси кальция с составными частями золы, (либо с глиноземом, либо с кремнеземом).

Присутствие этих новообразований придает продуктам твердения свойства гидравличности.

Четвертая эндотермическая остановка при $900-1000^{\circ}$ характерна процессу разложения карбоната кальция, образовавшегося за счет карбонизации гидроокиси кальция, не вступившей во взаимодействие с золой при твердении.

Таким образом, твердение вяжущего обусловлено по нашим результатам исследованием течением химических и физических процессов в системе известь—зола—вода.

Химические процессы: 1) взаимодействие извести с водой с образованием гелеобразных продуктов, 2) взаимодействие гидроокиси кальция с составными частями золы с образованием гидратированных новообразований, придающих затвердевшему вяжущему свойство гидравличности.

ности [9], 3) карбонизация гидроокиси кальция, не вступившей в реакцию.

Часть гидроокиси кальция остается в свободном кристаллическом состоянии.

Физические превращения: 1) согласно теории твердения гидротационных вяжущих и новых представлений о механизме твердения негашеной извести первым физическим превращением будет растворение гидроокиси кальция до образования пересыщенного раствора [9], 2) затем идет образование коллоидной системы в форме геля, т. е. «коллоидизация» по А. А. Байкову или «химическое и адсорбционное диспергирование» по П. А. Ребиндеру. Возникают центры кристаллизации гидроокиси кальция. 3) самопроизвольная перекристаллизация части коллоидных фракций из-за термодинамической неустойчивости коллоидно-дисперсных систем.

Продукты взаимодействия гидроокиси кальция с составными частями золы имеют коллоидную структуру, которая стремясь уменьшить запас свободной энергии, согласно второму закону термодинамики, переходит частично в кристаллическую форму.

Итак, структура затвердевшего вяжущего оказывается сложной кристаллическими фазами гидроокиси кальция, продуктов взаимодействия гидроокиси кальция с золой и карбоната кальция.

С целью изучения влияния термообработки на процесс твердения вяжущего в заводских условиях были изготовлены стеновые блоки на зольном вяжущем. Пропарка изделий в камерах при 90—100° по режиму: 3 часа подъем температуры, 12 часов выдержка при 90—100°, 4 часа спуск дает заметный эффект ускорения процессов твердения. А изделия на исследуемом вяжущем значительно превосходят по механической прочности подобные изделия на обычном цементе.

Использование зольного вяжущего в промышленных масштабах дает значительную экономию расходов вяжущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лапин В. В., Элизон И. П. Строительная промышленность, № 6. Промстройиздат, 1953.
2. Суровцев В. В. Золой и шлаки как сырье для производства строительных материалов. Промстройиздат, 1933.
3. Будников П. П. О реакциях между каолином и гидратом окиси кальция в условиях гидротермальной обработки. Труды совещания по химии цемента. Промстройиздат, 1953.
4. Бутт Ю. М. Практикум по технологии вяжущих веществ. Промстройиздат, 1955.
5. Журавлев В. Ф. Химия вяжущих веществ. Госхимиздат, 1951.
6. Байков А. А. Собрание трудов. Изд. АН СССР, 1943.
7. Красильников К. Г. Химические процессы в дисперсных телах. Труды совещания по химии цемента. Промстройиздат, 1957.
8. Баженов П. И., Суворова Г. Ф. Цемент № 1, Промстройиздат, 1957.
9. Осин Б. В. Негашеная известь. Промстройиздат, 1954.