

ИОННЫЙ СОСТАВ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ НОРМАЛЬНОГО ТВЕРДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ПЫЛЕВИДНЫХ СЛАНЦЕВЫХ ЗОЛ

Е. ГАЛИБИНА,

кандидат технических наук

В последние годы в Эстонии, в связи с вводом в действие первой очереди Прибалтийской ГРЭС, кроме циклонной золы, появились золы других фракций, сильно отличающиеся по химическому составу и удельной поверхности. Еще ранее В. Кикас, работая над фракционированием циклонной золы в лабораторных условиях, показал, что для достижения большой механической прочности более эффективным является применение в качестве вяжущего зол мелких фракций [1]. Позднее было доказано, что и электрофильтровая зола, получаемая в промышленных условиях, обладает подобными свойствами. На основе этого было рекомендовано изготавливать смешанные вяжущие совместным помолом золы из электрофильтра и клинкера в соотношении 1 : 3.

На комбинате сланцезольных строительных материалов в Ахтме было установлено, что золу крупных фракций, в связи со значительным содержанием в ней свободной окиси кальция, целесообразно использовать для производства ячеистых бетонов. Широкое применение различных фракций пылевидных сланцевых зол в строительстве вызывает необходимость исследовать физико-химические процессы, происходящие в период их твердения, с целью разработки новых способов получения строительных деталей с наилучшими физико-механическими свойствами.

Известно, что фазовый состав твердой фазы любого, в том числе сланцезольного вяжущего, зависит от ионного состава жидкой фазы, образующейся в процессе твердения [2, 3, 4]. В связи с этим, основное внимание в данной работе и было уделено исследованию состава водных растворов, образующихся в твердеющих в нормальных условиях золах различных фракций Прибалтийской ГРЭС. В качестве исходных материалов использовались золы, химический состав и удельная поверхность которых приведены в таблице. Несепарированные циклонные золы и золы крупных фракций размалывались в шаровой мельнице до удельной поверхности $2500 \text{ см}^2/\text{г}$ (по Товарову); помол зол мелких фракций и зол из электрофильтра проводился с целью усреднения пробы. Для изучения состава истинных растворов, возникающих в период схватывания и первоначального отвердевания, применялся метод прессфильтрации, подробно описанный в 1960 г. [4].

Рассмотрение данных, приведенных в таблице, указывает на резкие отличия в химическом составе зол различных фракций. Мелкие фракции зол и золы, улавливаемые электрофильтрами, в значительной степени обогащены кремнеземом, но содержат меньшее количество окиси кальция, чем несепарированные циклонные золы. Содержание свободной извести в мелких фракциях и золах из электрофильтра меньше, а количество щелочей и серы, например, в электрофильтровой золе соответственно в 2 и 2,7 раза выше, чем в несепарированной золе (см. таблицу).

Отличия в химическом составе различных фракций пылевидных сланцевых зол резко сказываются, как показали наши исследования, на ионном составе растворов,

Химический состав различных фракций пылевидных сланцевых зол Прибалтийской ГРЭС¹

| № пп. | Вид пылевидной сланцевой золы | Содержание окислов в % на сухое вещество | | | | | | | | | | | Удельная поверхность неомоложенных зол, см ² /г | | |
|-------|-------------------------------|--|--------------------------------|------------------|-------|------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------|--------------------------|--------|---------------|--|------------------------------|----------------------------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO ₃ | CaO | MgO | K ₂ O + Na ₂ O | CO ₂ | SO ₃ общее | Химически связанная вода | Сумма | CaO свободная | | SiO ₂ растворимая | SO ₃ сульфатная |
| 1. | Циклонная зола N-6 | 29,26 | 7,68 | 5,82 | 45,18 | 4,15 | 2,40 | 1,32 | 3,90 | 0,68 | 100,31 | 16,87 | 20,79 | 3,90 | 870 |
| 2. | Крупная фракция N-10 | 24,00 | 5,31 | 6,50 | 51,26 | 5,50 | 1,57 | 0,95 | 4,04 | 1,85 | 100,98 | 23,45 | — | 4,00 | 825 |
| 3. | Мелкая фракция N-4 | 37,33 | 9,8 | 5,05 | 30,86 | 3,80 | 3,83 | 1,37 | 6,44 | 1,80 | 100,31 | 8,68 | — | 5,07 | 2000 |
| 4. | Зола из электрофильтра E-7 | 35,28 | 10,16 | 5,34 | 28,80 | 3,26 | 4,86 | 0,81 | 10,14 | 1,24 | 99,92 | 5,45 | 21,11 | 9,94 | 3890 |

¹ Анализы выполнены химиком-аналитиком Л. Тамм.

образующихся в период твердения, и в первую очередь на содержании ионов кальция. На рис. 1 показано изменение концентрации ионов Ca⁺⁺ в водных растворах, образующихся в золах различных фракций, твердеющих при 20°, в зависимости от времени твердения. Эти данные указывают на то, что всем видам и фракциям пылевидных сланцевых зол свойственна общая, установленная ранее [4, 5, 6] закономерность, выражающаяся в снижении концентрации ионов кальция в растворах в процессе твердения. Однако, концентрация

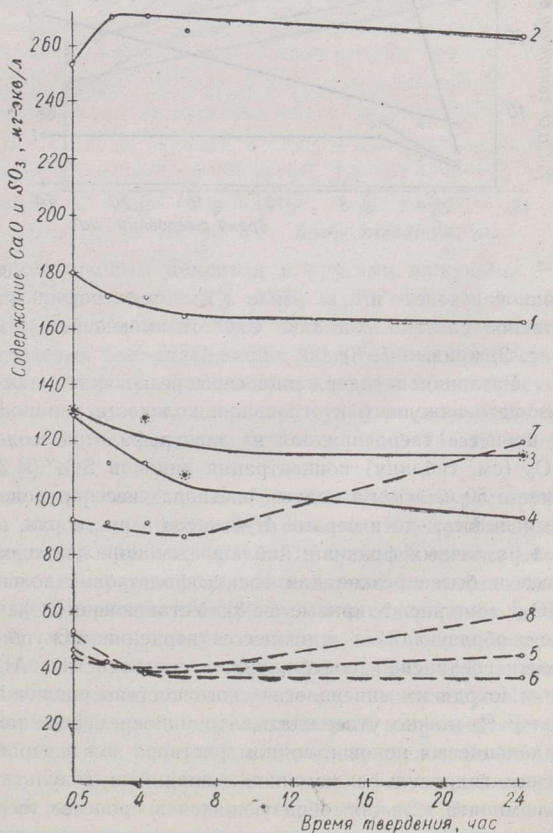
Рис. 1. Содержание ионов Ca⁺⁺ и SO₄⁼⁼ в растворах образующихся в золах различных фракций, твердеющих при 20°, в зависимости от времени твердения.

А — Содержание ионов Ca⁺⁺ в растворе (в пересчете на CaO):

1. Несепарированная циклонная зола N-6.
2. Мелкая фракция N-4.
3. Зола из электрофильтров E-7.
4. Крупная фракция N-10.

Б — Содержание анионов SO₄⁼⁼ в растворе (в пересчете на SO₃):

5. Несепарированная циклонная зола N-6.
6. Мелкая фракция N-4.
7. Зола из электрофильтров E-7.
8. Крупная фракция N-10.



ионов кальция в растворе, извлеченном из зол крупных фракций, значительно ниже, а в растворах, образующихся в процессе твердения зол мелких фракций, выше, чем в водных растворах, извлеченных из несепарированной циклонной золы. Так, например, через 30 минут после затворения вяжущего водою, независимо от вида зол, образовавшиеся растворы пересыщены ионами кальция и их концентрация в водном растворе циклонной золы, ее мелкой и крупной фракций соответственно составляет 180, 250 и 130 мг-экв/л. В дальнейшем, как указывалось выше, происходит уменьшение концентрации ионов кальция в растворе, однако вышеуказанная закономерность наблюдается в течение всего процесса твердения (см. рис. 1, кривые 1, 2, 4).

В отличие от водных растворов зол мелких фракций, в растворах, образующихся в процессе твердения зол из электрофильтра, концентрация ионов кальция ниже, чем в растворах, извлеченных из твердеющей несепарированной золы. К 30 минутам и 24 часам твердения она соответственно составляет 130 и 115 вместо 180 и 160 мг-экв/л в водных растворах, выдавленных из несепарированной золы (см. рис. 1, кривые 1, 3).

Исследования состава твердой фазы различных фракций показали, что это обусловлено более высокой скоростью освоения свободной окиси кальция в новообразования типа гидросульфалоумината в процессе твердения зол из электрофильтра, чем других зол (см. рис. 2, кривые 1—4). Так, через 6 часов твердения в цик-

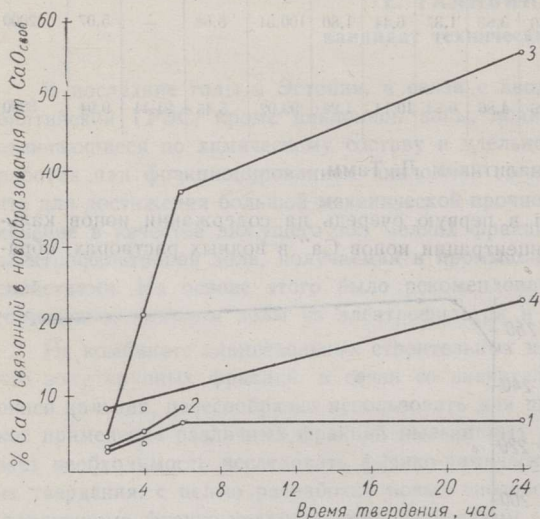


Рис. 2. Количество CaO свободной, связанной в новообразованиях, в вяжущем, твердеющем при 20°, в зависимости от вида фракций.

1. Циклонная зола N-6.
2. Мелкая фракция N-4.
3. Зола из электрофильтра E-7.
4. Крупная фракция N-10.

лонной золе и в золе из электрофильтра в новообразования соответственно связано 7 и 37% CaO от имеющейся в золе свободной окиси кальция (см. рис. 2, кривые 1, 3).

Различия в содержании серы резко сказываются и на составе жидких фаз твердеющего вяжущего в отношении количества анионов SO_4^{2-} . В растворах, образующихся в процессе твердения зол из электрофильтра, содержащих в своем составе до 10% SO_3 (см. таблицу) концентрация анионов SO_4^{2-} к 30 минутам твердения достигает 90 вместо 50 мг-экв/л в водных растворах несепарированной золы (см. рис. 1, кривые 7, 5). Выяснилось, что в первые 4—6 часов в растворах, образующихся в процессе твердения зол различных фракций, наблюдается понижение, а в дальнейшем незначительное для всех и более резкое для электрофильтровой золы повышение концентрации анионов SO_4^{2-} (см. рис. 1, кривые 5—8). Установлено [2, 3], что концентрация сульфатных анионов, образующихся в процессе твердения вяжущих, зависит от количества и активности соединений, содержащих в своем составе Al_2O_3 .

Исходя из минералогического состава различных фракций пылевидных сланцевых зол [7, 8], можно утверждать, что одновременное понижение концентрации сульфатных и кальциевых ионов в водном растворе зол в первые 4—6 часов следствием возникновения гидросульфалоумината кальция в результате взаимодействия гипса и гидроалюмината кальция, образующихся в процессе твердения. В дальнейшем этот процесс замедляется, так как содержание моноалюмината кальция в золах невелико [7,

а образование гидросульфалоумината кальция происходит за счет гипса и окиси алюминия, образовавшейся в процессе гидролиза стекла. Гидролиз же сланцевого стекла в нормальных условиях твердения проходит крайне медленно. В этот период твердения скорость растворения присутствующего в золе ангидрита превышает скорость образования гидросульфалоумината кальция, в связи с чем концентрация сульфатных анионов в растворе повышается. Особенно наглядно это явление отмечается в процессе твердения зол из электрофильтров, содержание сульфатной серы в которых в 2,5 раза превышает ее содержание в несепарированной золе (см. табл.). К 24 часам твердения концентрация сульфатных анионов в растворе, образующемся в процессе твердения зол из электрофильтров, почти в три раза превышает их концентрацию в растворах, извлеченных из твердеющей несепарированной золе (см. рис. 1, кривые 5, 7). Это происходит в связи с тем, что количество алюминатной составляющей в сланцевых золах, способной к быстрому гидролизу в нормальных условиях твердения, невелико, по

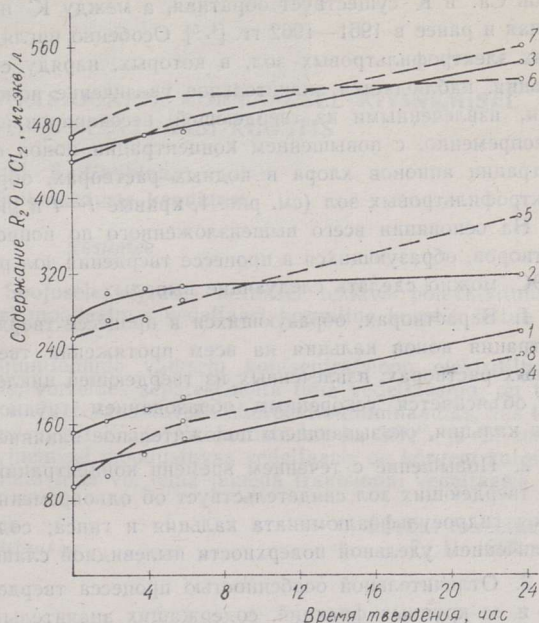
Рис. 3. Содержание ионов K^+ и Cl^- в растворах, образующихся в золах различных фракций, твердеющих при 20° в зависимости от времени твердения.

А — Содержание ионов K^+ (в пересчете на K_2O):

1. Несепарированная зола N-6.
2. Мелкая фракция N-4.
3. Зола из электрофильтров E-7.
4. Крупная фракция N-10.

Б — Содержание ионов Cl^- (в пересчете на Cl_2):

5. Несепарированная зола N-6.
6. Мелкая фракция N-4.
7. Зола из электрофильтров E-7.
8. Крупная фракция N-10.



сравнению с портланд-цементом, гипсошлаковым цементом и другими вяжущими [3]. В циклонной золе при содержании в среднем около 8% Al_2O_3 в эти соединения связано только около 50% от присутствующей в золе окиси алюминия. Этим и объясняется, что в процессе твердения сланцевых зол, содержащих значительное количество сульфатной серы (см. таблицу), гипс и гидросульфалоуминат кальция могут присутствовать одновременно. В гипсошлаковом цементе, например, сульфатные анионы из жидкой фазы, образующейся в процессе его твердения, исчезают через 24—48 часов при содержании в шлаке 20% Al_2O_3 [3].

Анализ данных, характеризующих содержание щелочей, показывает, что растворы, образующиеся в процессе твердения зол мелких фракций и особенно электрофильтровых зол в большей, а водные растворы зол крупных фракций в меньшей степени обогащены щелочными ионами, по сравнению с растворами, извлеченными из твердеющей несепарированной золе. Подобная закономерность наблюдается и в содержании анионов хлора (см. рис. 3, кривые 1—8). Однако, следует отметить, что концентрация щелочных ионов, извлеченных из водных растворов электрофильтровых зол, значительно превышает не только концентрацию этих ионов в растворах из несепарированной циклонной золе, но и их концентрацию в растворах, извлеченных в процессе твердения зол мелких фракций. Так к 30 минутам твердения содержание щелочных ионов в водных растворах циклонной золе, ее мелкой фракции и золе из электрофильтра соответственно достигает 150, 280, 445 мг-экв/л (см. рис. 3, кривые 1—3). Значительной величины в растворах, образующихся в процессе твердения зол из электрофильтра,

достигает и концентрация анионов хлора, которая к 30 минутам и 24 часам твердения соответственно в 1,7 и 1,5 раза превышает их концентрацию в растворах, извлеченных из твердеющей циклонной золы (см. рис. 3, кривые 5, 7).

Что касается используемых в качестве вяжущего зол крупных фракций, то здесь наблюдается иная закономерность, выражающаяся в том, что концентрация щелочных ионов и анионов хлора в растворах, извлеченных из этих зол, на всем протяжении твердения (до 24 часов) меньше, чем в растворах из твердеющей циклонной золы. Через 30 минут после затворения вяжущего водою концентрация щелочных ионов и анионов хлора в водных растворах зол крупных фракций в 1,5—2,5 раза меньше, чем в растворах несепарированной золы (см. рис. 3, кривые 1, 4, 5, 8).

Сопоставляя соотношение отдельных ионов в растворах, извлеченных из твердеющих в нормальных условиях зол различных фракций, видим, что между концентрацией ионов Ca^{2+} и K^+ существует обратная, а между K^+ и Cl^- прямая зависимость, установленная и ранее в 1961—1962 гг. [4, 5]. Особенно наглядно она выражена в водных растворах электрофильтовых зол, в которых, наряду с понижением концентрации ионов кальция, наблюдается значительное увеличение ионов калия, по сравнению с растворами, извлеченными из твердеющей несепарированной золы и ее мелких фракций. Одновременно, с повышением концентрации ионов калия отмечается повышение концентрации анионов хлора в водных растворах, образующихся в процессе твердения электрофильтовых зол (см. рис. 1, кривые 1—4 и рис. 3, кривые 1—8).

На основании всего вышесказанного по вопросу исследования ионного состава растворов, образующихся в процессе твердения зол различных фракций Прибалтийской ГРЭС, можно сделать следующие выводы:

1. В растворах, образующихся в процессе твердения зол из электрофилтра, концентрация ионов кальция на всем протяжении твердения значительно ниже, чем в водных растворах, извлеченных из твердеющей циклонной золы и ее крупной фракции. Это объясняется ускоренным образованием труднорастворимого гидросульфалюмината кальция, оказывающего положительное влияние на прочность скелетного сростка.
2. Повышение с течением времени концентрации анионов SO_4^{2-} в водных растворах твердеющих зол свидетельствует об одновременном присутствии в продуктах твердения гидросульфалюмината кальция и гипса; содержание последнего возрастает с увеличением удельной поверхности пылевидной сланцевой золы.
3. Отличительной особенностью процесса твердения несепарированных циклонных зол и ее крупных фракций, содержащих значительное количество свободной извести, является медленное выкристаллизовывание и связывание гидроокиси кальция в гидросульфалюминат, что отрицательно влияет на прочность сростка.
4. Концентрация катионов K^+ и Na^+ , анионов SO_4^{2-} и Cl^- в растворах, образующихся в процессе твердения электрофильтовых зол значительно выше, чем в растворах твердеющей в этих условиях циклонной золы и ее крупной фракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кикас В. Х. О технологии изготовления кукермитов. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А. 1959, № 166.
2. Стрелков М. И. Изменения истинного состава жидкой фазы, возникающей при твердении вяжущих веществ и механизм их твердения. Тр. совещания по химии цемента. 1956.
3. Будников П. П., Лежоев В. М. К теории твердения сульфатированных шлаковых цементов, ДАН, СССР, 1944, т. XV, № 7.
4. Галибина Е. А., Дилакторский Н. Л. Исследование изменений состава жидкой фазы во время схватывания и первоначального твердения сланцевольного камня. Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 1960, № 3.
5. Галибина Е. А., Дилакторский Н. Л., Тамм Л. Н. Влияние состава жидкой и твердой фазы на величину объемных изменений и прочность в твердеющем сланцевольном вяжущем. Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 1963, № 1.

6. Дилакторский Н. Л., Мяндретс Х. Я. Об изменении состава жидкой фазы сланцезольного камня в начальный период его отвердевания. Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 1956, № 3.
7. Дилакторский Н. Л., Галибина Е. А., Кийлер М. А. О фазовом составе зол, получаемых при сжигании кукурсита в пылевидном состоянии и о вязущих свойствах сланцезольных стекол. Исследования по строительству, 1961, № 1.
8. Пиксарв Э. Ю. О минералогическом составе циклонной золы пылевидного сжигания сланца-кукурсита и ее фракций. Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, 1959, № 166.

Научно-исследовательский институт строительства
Государственного комитета СМ ЭССР по делам
строительства

Поступила в редакцию
7. II 1963

PÕLEVKIVITUHA ERI FRAKTSIOONIDE NORMAALSEL KIVINEMISEL MOODUSTUVA VEDELFAASI KOOSTIS

E. Galibina,
tehnikateaduste kandidaat

Resümee

Artiklis näidatakse, et Balti Soojuselektrijaama kütisel tekkiva põlevkivituha eri fraktsioonide normaalsel kivinemisel moodustuva vedelfaasi keemiline koostis sõltub tuha fraktsioonist.

On kindlaks tehtud, et kaltsium-ioonide väiksem kontsentratsioon elektrifiltrituha kivinemisel moodustub vedelfaasis, võrreldes separeerimata tuha vedelfaasiga, on tingitud vaba lubja kiiremast sidumisest raskesti lahustuvaks hüdrosulfoaluminaadiks, mis tagab suure tugevusega skeleti moodustumise. Nii K^+ ja Na^+ -ioonide kui ka SO_4^{2-} ja Cl^- -ioonide kontsentratsioon elektrifiltrituha kivinemisel moodustub vedelfaasis on kõrgem kui samades tingimustes kivineva separeerimata tuha või tema jämeda fraktsiooni vedelfaasis.

ENSV MN Rükliku Ehituskomitee
Ehituse Teadusliku Uurimise Instituut

Saabus toimetusse
7. II 1963

THE IONIC COMPOSITION OF SOLUTIONS FORMED AT NORMAL HARDENING OF DIFFERENT FRACTIONS OF OIL SHALE DUST ASH

E. Galibina

Summary

In the present work it is shown that the ionic composition of solutions formed in the process of hardening of oil shale ashes of different fractions, in the Baltic Thermal Power Station, fluctuates within wide limits in dependence on the chemical composition.

It has been stated that the reduction of the concentration of calcium ions of water solutions of electrofilter ashes, in comparison with the analogous process in unseparated ashes, occurs at the expense of the accelerated binding of the free CaO into hydrosulphoaluminate, yielding a solid skeleton accretion. The concentration of ions K^+ and Na^+ and ions SO_4^{2-} and Cl^- in solutions forming in the process of hardening of electrofilter ashes is higher than in solutions of unseparated ashes and its higher fractions hardening in the same conditions.

Scientific Research Institute of Building
of the State Building Committee
of the Council of Ministers of the Estonian S.S.R.

Received
Feb. 7th, 1963