

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЗОЛ УГЛЕЙ КАТЭКа МЕТОДАМИ ДТА И ДСК

Г.И. Овчаренко, Ю.В. Щукина, Е.Ю. Хижинкова

Приведены результаты анализа продуктов гидратации высококальциевых зол от сжигания бурых углей Канско-Ачинского месторождения методами ДТА и ДСК.

Введение

Высококальциевые золы ТЭЦ (ВКЗ) находят широкое применение в Сибири при производстве различных строительных материалов. Несмотря на длительный опыт применения таких материалов в строительстве, ряд особенностей фазообразования в них остается не изученным. Идентификация фазового состава зол углей КАТЭКа и продуктов их гидратации методом ДТА часто затруднена, так как на кривой имеет место большой экзотермический эффект в области температур от 300 °С до 600 °С с максимумом около 450-500 °С. Многие авторы приписывают этот эффект выгоранию остатков органической части угля (коксовые и полукоксовые остатки).

Однако другие исследователи относят его к перекристаллизации силикатов, синтезу двойных солей, карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и пр. Кроме идентификации самого экзoeffекта, проблема заключается ещё и в том, что он перекрывает значительную часть термограммы и не позволяет судить о других эндо- и экзoeffектах, которые могут иметь место. В частности это не позволяет анализировать количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гидратированных золах.

Экспериментальная часть

В работе использовались ВКЗ от сжигания бурых углей Канско-Ачинского месторождения на Барнаульской ТЭЦ – 3. Зольные образцы, твердевшие в различных условиях, перед анализом последовательно обезвоживали абсолютным спиртом и ацетоном без нагревания.

Термограммы получены съемкой кривых на дериватографе системы Пулик - Эрдеи (Венгрия) при следующих параметрах: ДТА = 1/5, ДТГ = 1/3, ТГ = 1000 мг, Т = 1000 °С, скорость 10 °С в минуту, навеска 2-4 г.

Дополнительно те же образцы анализировались на дифференциальном калориметре Mettler TA 3000 до температуры 750 °С со скоростью 10° К в мин и навеской около 50-60 мг.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены кривые ДТА, ДТГ и

ТГ: исходной золы, гидратированной сухой золы в автоклаве при 0,9 МПа по режиму 1+2+1,5 часа, гидратированной золы в камне полусухого прессования при пропаривании по режиму 3+12+3 часа при 95 °С. Анализ кривых комплексных термограмм показывает, что у исходной сухой золы отмечаются незначительные эффекты дегидратации в области 120 и 200 °С, большой экзотермический эффект с максимумом при 490 °С. Он сопровождается потерей массы, отмечаемой более отчетливо по кривой ДТГ. И, наконец, глубокий эндозффект при 800 °С с соответствующей потерей массы, фиксируемой на кривых ДТГ и ТГ. Он вероятнее всего характеризует процесс декарбонизации CaCO_3 . Следующий за ним незначительный экзoeffект при 900 °С не сопровождается изменением массы, и может быть отнесён к перекристаллизации следов геля С-S-H в воллстонит, так как исходная зола могла быть подвержена частичной гидратации атмосферной влагой при длительном хранении. Возможно этот эффект также связан с частичной кристаллизацией стеклофазы золы.

Комплексная термограмма золы, гидратированной в автоклаве, незначительно отличается от термограммы исходной золы. Однако большой экзотермический эффект при 475 °С здесь сопровождается осложнениями на кривой ДТГ, имеющими периодические подъёмы и снижения в области температур от 430 до 530 °С. При этом на кривой ТГ на этом участке не отмечается уменьшение массы. Дополнительно можно отметить расширение эндозффекта декарбонизации с минимумом при 840 °С в область низких температур до 700 °С, что вероятно связано с дегидратацией С-S-H.

Комплексная термограмма зольного камня, гидратированного при пропаривании более существенно отличается от предыдущих. Так по кривым ДТА и ДТГ надёжно идентифицируется присутствие в камне эттрингитоподобной фазы AF_t (-140 °С) и моносульфата AF_m (-200 °С). Большой экзотермический эффект с максимумом при 480 °С осложнён двумя эндозффектами в нём. Один более крупный с минимумом при 440 °С и другой, малозаметный, при 500 °С. На кривой ДТГ в этой области отмечается прирост массы при 505 °С, который можно уловить и на кривой ТГ по незначи-

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЗОЛ УГЛЕЙ КАТЭКа МЕТОДАМИ ДТА И ДСК

тельному повышению.

В остальном, термограммы схожи. Наложение эффектов в области 400 – 500 °С позволяет выдвинуть ряд предположений, однако для их более четкой идентификации был применен метод ДСК, включающий ДТГ-ДСК.

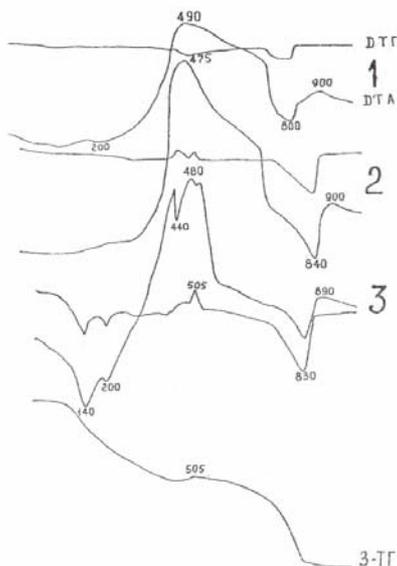


Рисунок 1 – Кривые ДТА и ДТГ высококальциевой золы: 1 – зола исходная; зола, запаренная в автоклаве в сухом состоянии; 3 – пропаренный зольный камень полусухого прессования

Анализ кривых ДСК показывает, что их использование также затруднено по причине слишком большой области, занимаемой экзотермическим пиком с максимумом в районе 480 °С. Поэтому были использованы кривые ДТГ - ДСК. Данный метод достаточно чувствительный и позволяет количественно оценить потери массы с большой точностью.

На рис. 2 и 3 приведены кривые ДТГ - ДСК исходной золы, сухой золы гидратированной паром в автоклаве, зольного камня после пропаривания и зола-цеолитового (70:30) камня после пропаривания в тех же условиях, что и для данных ДТА (рис. 1). Как видно у исходной золы фиксируются небольшие эффекты потери массы при 66 и 164 °С, которые могут быть отнесены, скорее всего, к двухводному гипсу либо к AF_t и AF_m фазам. Далее - огромный эффект потери массы при 525 °С который совпадает с большим экзотермическим эффектом на кривой ДСК и скорее всего связан с выгоранием недогоревших органических остатков топлива. И, наконец, эффект потери массы при 700 °С в результате декарбонизации $CaCO_3$.

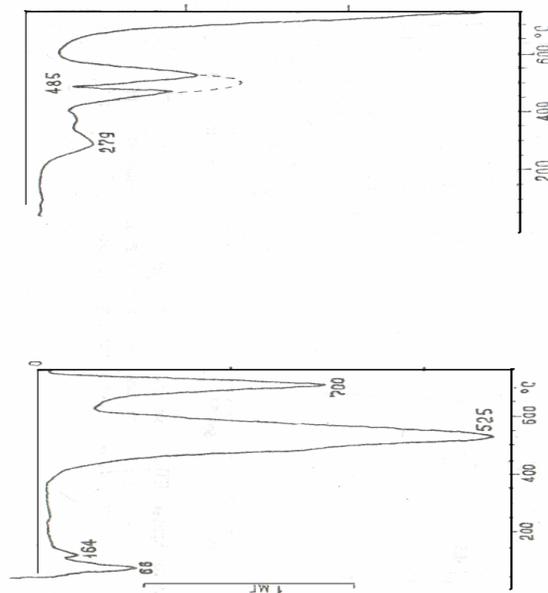


Рисунок 2 – Кривые ДТГ – ДСК высококальциевой золы: 1 – исходная зола; 2 – зола, запаренная в автоклаве в сухом состоянии

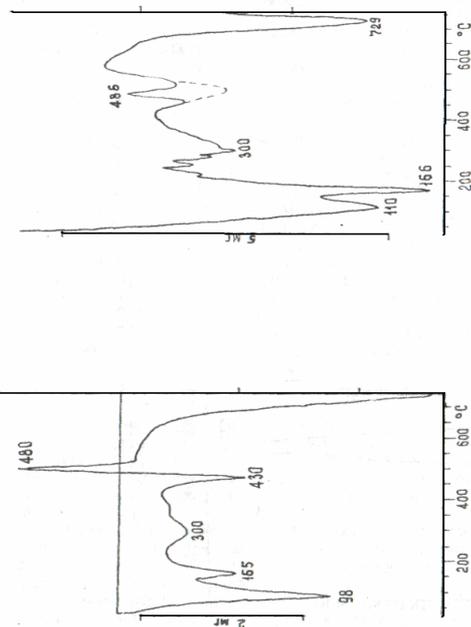


Рисунок 3 – Кривые ДТГ – ДСК высококальциевой золы: 1 – пропаренный зольный камень полусухого прессования; 2 то же, что и 1, но из смеси зола: цеолит 70 : 30

Запаривание сухой золы в автоклаве показывает наличие пика прироста массы при 485 °С, который отмечается на всех термограммах гидратированной золы. Наиболее понятен этот эф-

фekt на кривой ДТГ - ДСК пропаренного зольного камня. Из рисунка видно, что имеет место наложение двух эффектов: потери массы с минимумом при 430°С и прироста массы при 480°С. Эти эффекты совмещены по температуре с максимумом экзoeffекта выгорания органических остатков. Эффект потери массы при 430°С должен быть связан как с выгоранием органики, так и, вероятно, с разложением $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Расчеты показывают, что в интервале 420 – 460°С потери составляют 0,434 мг из 52,8 мг и если их отнести к разложению $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то его в камне было 3,35%.

Однако суммирование и наложение эффектов потери и прироста массы не позволяет точно рассчитать количество потерь только за счет дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Добавление 30% цеолитового туфа за 12 часов пропаривания должно полностью связать $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Остающийся эффект потери массы (показан пунктиром) здесь вероятно связан только с выгоранием органики (без учёта других, кроме $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидратных фаз).

Эффект прироста массы при 480 – 485°С, температурно связанный с экзoeffектом, по всей видимости обусловлен окислением $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Расчеты показывают, что в температурном интервале 460 – 520°С прирост массы составляет 0,0436 мг. При навеске в 52,8 мг количество окисляющегося FeO должно составлять около 0,74% от массы золы, что вполне допустимо, даже если ошибка при определении прироста массы составит 2-3 раза.

Эффекты разложения AF_t (98 – 110°С) и AF_m (165 и 300°С) фаз на кривых ДТГ - ДСК имеют заметно меньшую температуру, чем на кривых ДТА. Соотношение $\text{AF}_t / \text{AF}_m$ уменьша-

ется в пользу AF_m с увеличением времени и параметров гидратации.

Суммарно процессы, происходящие при термическом анализе зол и зольного камня можно описать следующей схемой. В негидратированной золе при нагревании наблюдается выгорание органических остатков угля, сопровождающееся значительным экзотермическим эффектом выделения тепла при 480-500°С и заметной потерей массы в этом же интервале температур. В случае анализа гидратированной золы, помимо эффекта потери массы от выгорания органических примесей, наблюдается процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , сопровождающийся соответствующим приростом массы. Процесс окисления Fe^{2+} происходит сразу же после прекращения окисления всего углерода, на контакте с которым могли быть FeO , Fe_3O_4 и возможно металлическое железо.

Таким образом, только наличие связанной воды в гидратированных золах способствует окислению в них Fe^{2+} .

В целом, не смотря на то, что методом ДТГ - ДСК не удаётся точно рассчитать количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в золоматериалах, он обладает высокой чувствительностью и информативностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчаренко Г.И. Золой углей КАТЭКа в строительных материалах. – Красноярск: Изд-во Красноярского ун-та, 1992. – 216 с.
2. Овчаренко Г.И., Плотнокова Л.Г., Францен В.Б. Оценка свойств зол углей КАТЭКа и их использование в тяжелых бетонах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1997. – 149 с.
3. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л., Казанцева Л.К. Цеолиты в строительных материалах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 300 с.