

Лекция 28

Ресурсосберегающая
технология керамического
кирпича

План лекции:

- Состояние и перспективы использования зол тепловых электростанции как сырья для производства керамических стеновых материалов.
- Классификация зол ТЭС как керамического топливосодержащего сырья.
- Гранулометрический и минералогический составы зол ТЭС.
- Физико-механические и теплотехнические свойства зол ТЭС.
- Свойства золокерамических масс. Основы технологии стеновых материалов «золокерам».

- С каждым годом промышленность нашей страны увеличивает объем потребления минерально-сырьевых и топливных материалов.
- При этом все чаще в промышленную эксплуатацию вовлекаются минерально-сырьевые источники с бедным содержанием полезных компонентов.
- Это обстоятельство наряду с увеличением масштаба добычи и переработки минерально-сырьевых материалов ежегодно приводит к образованию огромного количества различных видов отходов.

- Комплексное использование минерального сырья – одна из актуальных задач современной науки и техники.
- При комплексном использовании сырья значительная доля материальных затрат общества распределяется на все продукты, что повышает технико-экономические показатели как основного, так и побочного производства. Кроме того, сокращаются непроизводительные расходы на разведку и добычу сырья, и удаление отходов в отвалы.
- Решение этих вопросов было связано со всесторонними исследованиями и разработкой ресурсосберегающей, безотходной технологии производства новых эффективных строительных материалов, которые обеспечат максимальную утилизацию различных отходов и побочных продуктов.

- В течении многих лет выполнялись научно-производственные работы по утилизации зол ТЭС.
- Использование зольных отходов в производстве керамических изделий было признано перспективным направлением развития технологии.
- Применение зол ТЭС является частью общей проблемы сохранения и очистки от загрязнения окружающей среды.
- Первым условием при оценке возможных технологических вариантов использования золы были определены гигиеническая и экономическая безопасность всего технологического процесса производства и радиационного качества и требованиям технических характеристик, которые заложены в ГОСТ

- Установлено, что золы ТЭЦ и ГРЭС Республики можно использовать для производства аглопорита, зольного гравия, кирпича, как добавку в бетоны взамен части цемента и песка, как мелкий заполнитель в керамзитобетоне, для вяжущего, для изготовления ячеистого бетона, золобетона, предназначенного для животноводческих помещений и т. д.
- Особенно перспективны эти золы в производстве керамических стеновых материалов, так как минеральная их часть по химическому и минералогическому составам близка к глинистому сырью, применяемому для изготовления кирпича, а органическая – позволяет использовать их в качестве топливного компонента шихты, что значительно сократит расход топлива на обжиг изделий.
- В качестве топливной добавки целесообразно применять золы со значительным содержанием несгоревшего топлива (10-20 % и более).
- При повышении количества зол, вводимых в шихту (до 30 % и более), следует использовать золы со сравнительно невысоким содержанием несгоревшего топлива с учетом общего содержания его в шихте в количестве не более 80-90 % от топлива, необходимого для обжига.
- Золокерамический камень по физико-механическим свойствам должен отвечать требованиям ТУ – 21 РК «Кирпич и камни зольные».

- Развитие на базе Экибастузского, Карагандинского, Кузнецкого, Канско-Ачинского и других угольных бассейнов топливно-энергетической промышленности требует решения задачи комплексной утилизации золошлаковых отходов.
- Экибастузские угли — каменные, слабоспекающиеся, высокозольные, мало сернистые.
- Карагандинские угли по показателю спекаемости могли бы считаться пригодными для коксования, однако в связи с высокой зольностью они учитываются как энергетические с теплотой сгорания 22800 кДж/кг.
- Химический состав неорганической части углей Экибастузского и Карагандинского бассейнов колеблется, %: SiO_2 - 55-70; Al_2O_3 - 23-35; Fe_2O_3 - 2-5; TiO_2 - 1-2; CaO - 1-3; SO_3 - 0,3-1; K_2O - 0,5-2; Na_2O - 0,1-0,3. Органическая часть их составляет 50—60%.
- Минералогический состав неорганической части углей в основном представлен каолинитом, кварцем, полевыми шпатами, оксидами железа и кальция.
- Кузнецкие и Канско-ачинские угли отличаются низкой зольностью. Теплота сгорания их составляет соответственно 11800— 15600 и 24800—28000 кДж/кг.
- Угли Кузнецкого бассейна, содержащие до 60% кремнезема и менее 10% оксида железа, обуславливают тугоплавкость их зол. Однако зола углей отдельных открытых разрезов отличается повышенным содержанием оксида кальция (до 20%), снижающим температуру ее плавления.
- Угли Канско-Ачинского бассейна содержат большое количество оксида кальция (25—60%) и в связи с этим их золы имеют низкую температуру плавления (1100— 1450°C).

- **КЛАССИФИКАЦИЯ ЗОЛ ТЭС КАК КЕРАМИЧЕСКОГО ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

- Золоы ТЭС по вещественному составу отличаются от глинистого сырья содержанием тонкодисперсного остаточного топлива, а стеклофазы и аморфизованных глинистых агрегатов с небольшим количеством частично измененной оплавлением кристаллической фазы.
- Эти отличия зол оказывают существенное влияние на фазовые превращения компонентов и формирование структуры золокерамических материалов.
-
- По результатам химического анализа золы углей Экибастузского, Карагандинского, Кузнецкого бассейнов можно рассматривать как полукислосое сырье.
- Золоы Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса относятся к кислому сырью.
- Химические составы кислых и полукислых зол существенно отличаются
- Так, химический состав полукислых зол близок к химическому составу глинистого сырья, используемого в производстве строительной керамики; однако в таких золах более высокое содержание

- На основе зол с высоким содержанием суммы оксидов алюминия и кремния (75-95%) можно получить керамические стеновые материалы, характеризующиеся достаточно высоким пределом прочности при сжатии (10-60 МПа), предел прочности при сжатии керамического материала на основе зол с низким содержанием суммы названных оксидов (30-50%) составляет лишь 2-6 МПа.
- Низкое содержание оксидов Al_2O_3 и SiO_2 в золе осложняет процесс термообработки из-за незначительного интервала спекания и пониженной вязкости расплава и приводит к неравномерному обжигу изделия.
- Оплавление и вспучивание локальных участков в верхней части изделий, недожог в нижней части определяют их непригодность в качестве основного керамического сырья
- Золой ТЭС с высоким содержанием $Al_2O_3 + SiO_2$ (75—95%), как пригодные для производства золокерамических материалов относятся к первому классу, с низким содержанием $Al_2O_3 + SiO_2$ (30-50%), как непригодные — ко второму.
- Существенное влияние на процессы структурообразования золокерамических материалов оказывает значительное колебание содержания CaO (1-8,5 и 30-50%), представленного карбонатными включениями и свободным оксидом кальция.
- Золой, содержащие от 4,5% CaO , могут быть использованы в качестве исходного сырья без предварительной обработки (измельчения) на технологической линии с вальцами тонкого помола, которые позволяют измельчать карбонатные включения до частиц не превышающих 10^{-3} м.
- Такие золы можно отнести к первому подклассу первого класса. Ко второму подклассу относятся золы с содержанием CaO 4,5-8,5%. Их необходимо предварительно измельчать до размеров карбонатных включений, -е превышающих 10^{-3} м.
- Золой, содержащие CaO 30-50%, непригодны для получения золокерамических материалов.

- Процессы увлажнения и обработки смесей на основе зол с высоким содержанием оксида кальция сопровождаются экзотермической реакцией гидратации, тепло которой вызывает высушивание массы и вследствие этого ее рассыпание, что затрудняет процесс формования изделий.
- Золой первого класса отличаются низким содержанием серы от зол второго класса, включающих SO_3 в значительном количестве (до 3,9%).
- На качество зол, как керамического сырья, значительно влияет содержание сернистых соединений.
- В золах первого класса сумма сульфатов щелочных металлов и магния составляет около 0,093%.
- Сравнительно высокое содержание сульфата кальция (1,128) объясняется, по-видимому, его образованием в результате взаимодействия серного ангидрида, продукта сгорания серосодержащего угля, с карбонатом кальция. На поверхности кирпича на основе второго подкласса отмечаются следы высолов
- Одно из основных свойств золы - удельная теплота сгорания, позволяющая использовать ее в качестве топливосодержащего керамического сырья.
- В золах различных ТЭС она колеблется от 1470 до 6594 кДж/кг, содержание углерода — от 4,36 до 19,54%. По содержанию остаточного топлива золы условно подразделены на две группы первого и второго подкласса.
- Использование зол с содержанием остаточного топлива до 8% позволяет исключить ввод молотого угля в состав шихты, как это принято в производстве керамических стеновых материалов. Такие золы относятся к первой группе. Их типичными представителями — золы углей Экибастузского и Карагандинского (часть углей) бассейнов.
- Золой, содержащей более 8% остаточного топлива, отнесены ко второй. Их представители — золы углей Кузнецкого и Карагандинского (часть углей) бассейнов.

- Фракции зол с размером частиц $(0,001-0,005)10^{-3}$ и менее $0,001 \cdot 10^{-3}$ м представлены в основном аморфизованным глинистым веществом.
- На рентгенограммах зол наблюдаются линии муллита
- По-видимому, в процессе сгорания угля природный каолинит претерпевает изменения, которые однако не успевают завершиться и приводят лишь к его аморфизации и частичной муллитизации.

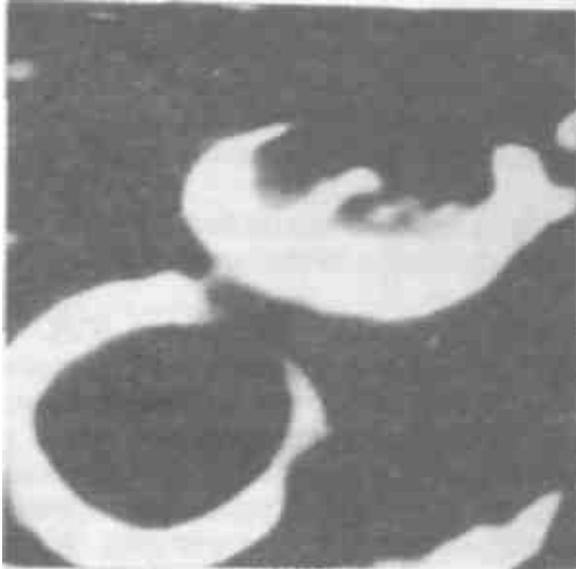
- Во фракции зол с размером частиц $(0,001-0,005)10^{-3}$ м обнаружены бесцветные и окрашенные (сложного состава) сферические стекловидные частицы, стекло, оплавленные зерна полевого шпата, кварца, тонкодисперсные кристаллы кальцита.
- Фракция зол с размером частиц более $0,005 \cdot 10^{-3}$ м представлена преимущественно сферическими стекловидными частицами, в которых наряду с частыми бесцветными пористыми их разновидностями встречаются частицы с сильно корродированной поверхностью, покрытые тонкодисперсным остаточным топливом, и сферические частицы сложного состава. В сферических стекловидных частицах наблюдаются единичные игольчатые кристаллы муллита, частично измененные оплавлением зерна полевого шпата, кварца и других минералов.

- Фракции зол с размером частиц менее $0,005 \cdot 10^{-3}$ м представлены в основном аморфизованным глинистым веществом, более крупные — стеклофазой и в сравнительно небольшом количестве кристаллической фазой.

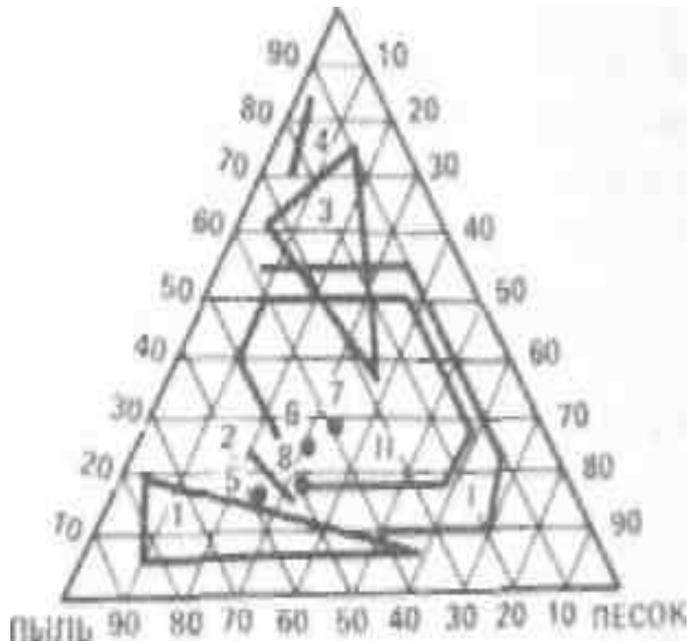
- Зола, используемая в качестве керамического и топливосодержащего сырья для изготовления золокерамических стеновых материалов, должны удовлетворять следующим основным требованиям:
- иметь стабильное содержание высокотемпературных оксидов кремния и алюминия, коэффициент вариации которого не должен превышать 10%; содержание Al_2O_3 должно быть не менее 20%, сумма Al_2O_3 и SiO_2 в пределах 75-95%; не содержать включений карбонатов в виде плотных каменистых зерен размером более 1 мм; содержание CaO не должно превышать 8,5% и SO_3 - 1%; содержание стеклофазы алюмосиликатного состава должно быть в пределах 10-65%.
- При использовании золы с остаточным топливом более 8% в качестве основного керамического сырья режимы термообработки золокерамических стеновых материалов следует регулировать составом их ШИХТЫ.

• ТЕРМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛ ТЭС

- Термические и физико-механические свойства зол ТЭС, используемых для производства золокерамических стеновых материалов, существенно отличаются от свойств традиционного глинистого сырья.
- Золой первой и второй группы относятся к тугоплавким с температурами начала и полного плавления соответственно 1420-1515 и 1310-1425°C.
- Для образцов из зол второй группы характерны интенсивная усадка при 1100-1400°C, а при повышении температуры — расширение и вспучивание.
- Золой первой группы относятся к наиболее тугоплавким, усадка образцов из них начинается лишь при 1300°C и продолжается значительно медленнее по сравнению с усадкой образцов из зол второй группы.
- Интенсивная усадка при 1000-1150°C и вспучивание при 1200°C образцов из зол объясняется значительным содержанием оксидов щелочных металлов (3,4%).
- Установлено колебание насыпной массы зол в пределах 770-890 кг/м³ и плотности – 1670-2450 кг/м³ за счет различного минералогического состава.
- Пониженная насыпная масса зол обусловлена большим содержанием в них стеклофазы со значительным количеством пористых сферических стекловидных шариков (рис. 5). Исследования, проведенные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ-200), показали, что пористость золы, в основном, определяется закрытыми и полужакрытыми порами сферических стекловидных частиц (рис.5).
- Удельная поверхность и гранулометрический состав зол зависят от тонины помола угля, обуславливаемой конструкцией и параметрами работы дробильного аппарата.
- Поэтому удельная поверхность зол колеблется в пределах 3540-6900 см²/г
- **Гранулометрический состав:** 7-21% глинистой фракции, 32-84 пылевидной и 20-59% песчаной.
- По содержанию тонкодисперсных фракций золы относятся к грубодисперсным, и их составы согласно концентрационной диаграмме (рис. 6) не пригодны для производства керамических стеновых материалов. Кроме того, отсутствие гидратной воды в глинистой составляющей золы и особенности строения частиц стекловидной фазы придают золам весьма низкую пластичность и вызывают необходимость применения связующих добавок для улучшения формоустойчивости изделий на их основе.
- Для использования зол ТЭС в качестве основного керамического сырья необходимо пластифицировать их связующими добавками.
- В качестве связующих добавок к золам ТЭС применяются различные по химико-минералогическому составу, дисперсности и пластичности глины.



- Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки сферических стекловидных шариков закрытой и полузакрытой пор частиц зол с увеличением 24000



- Рис. 6. Концентрационная диаграмма, характеризующая пригодность сырья для изготовления керамических стеновых материалов в зависимости от их гранулометрического состава.
- I и II — области составов глин, пригодных для получения полнотелого и пустотелого кирпича соответственно;
- 1, 2, 3 и 4 — области составов зол, грубодисперсных, дисперсных и высокодисперсных глин;
- 5, 6 и 7 - смеси из золы (ермаковской) первой группы с добавкой 15, 25 и 35% средне-дисперсной среднепластичной (калкаманской) глины;
- 8 — смесь золы (алма-атинской) второй группы с добавкой 15% высокодисперсной высокопластичной (айнабулакской) глины