

УДК 691.5

Н.И. КОЖУХОВА, канд. техн. наук (kozuhovanata@yandex.ru),
И.В. ЖЕРНОВСКИЙ, канд. геол.-минер. наук (zhernovsky.igor@mail.ru),
Е.В. ФОМИНА, канд. техн. наук (fomina.katerina@mail.ru)

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46)

Фазообразование в геополлимерных системах на основе золы-уноса Апатитской ТЭЦ*

Изучена и доказана возможность получения геополлимерных вяжущих на основе золы-уноса Апатитской ТЭЦ. Выявлены основные критерии эффективности ее использования в качестве активного компонента при производстве щелочеактивированных вяжущих, среди которых: содержание свободного CaO – менее 5%, а также высокая концентрация в составе золошлаковой смеси рентгеноаморфной составляющей (стеклофазы) – более 60%. Установлено, что механическая активация оказывает положительный эффект на реакционную активность золы-уноса при ее щелочной активации двумя типами исследуемых щелочных активаторов, при этом наиболее эффективным щелочным агентом для золы-уноса Апатитской ТЭЦ является NaOH.

Ключевые слова: зола-уноса Апатитской ТЭЦ, щелочная активация, механоактивация, фазообразование.

N.I. KOZHUKHOVA, Candidate of Sciences (Engineering) (kozuhovanata@yandex.ru),
I.V. ZHERNOVSKY, Candidate of Sciences (Geology and Mineralogy) (zhernovsky.igor@mail.ru),
E.V. FOMINA, Candidate of Sciences (Engineering) (fomina.katerina@mail.ru)
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Phase Formation in Geo-Polymer Systems on the Basis of Fly Ash of Apatity TPS*

A possibility to produce geo-polymer binders on the basis of fly ash of the Apatity TPS has been studied and proved. Main criteria of the efficiency of its use as an active component for producing alkali-activated binders are identified. Among them, the content of free CaO is less than 5% and a high concentration of the X-ray amorphous component (a glass phase) in the composition of ash-slag mixture – over 60%. It is established that the mechanical activation positively effects on the reaction activity of the fly ash when it is alkali activated by two types of alkali activators studied, in this case the most efficient agent for the fly ash of the Apatity TPS is NaOH.

Keywords: fly ash of Apatity TPS, alkali activation, mechanical activation, phase formation.

Вопросы утилизации золошлаковых отходов энергетической отрасли являются одними из приоритетных задач природоохранной политики региональных органов власти, на территориях которых существенная доля тепло- и электроэнергии вырабатывается за счет сжигания каменноугольного топлива. К ним относится, в частности, город Апатиты (Мурманская обл.) с подведомственными территориями. Энергией г. Апатиты обеспечивает Апатитская ТЭЦ филиала «Кольский» ОАО «ТГК-1», работающая на углях марок «Д» (длиннопламенный) и «Г» (газовый) Печерского и Кузнецкого угольных бассейнов [1].

Золы-уноса (ЗУ) Апатитской ТЭЦ относятся к крупнотоннажным минеральным отходам промышленности, объемы которой в настоящее время составляют около 7,5 млн т, занимающим территории золоотвалов не менее 40 га, находящиеся в черте города. При этом ежегодные выбросы и непрерывное складирование ЗУ составляют 180–200 тыс. т [2]. Основной проблемой сложившейся ситуации является полное отсутствие утилизации этого отхода, что оказывает негативное влияние на экологическую обстановку в городской среде обитания и наносит существенный вред здоровью насе-

ления. Поэтому важной задачей, стоящей перед руководством региона, является поиск путей эффективного применения отходов углесжигания Апатитской ТЭЦ. Одним из путей перехода на безотходные технологии является возможность использования золы-уноса Апатитской ТЭЦ в качестве сырьевого материала для производства бесцементных вяжущих и строительных материалов на их основе. В данной статье представлены результаты исследования по изучению возможности синтеза бесцементных вяжущих – геополлимеров на основе алюмосиликатного сырья техногенного происхождения – ЗУ Апатитской ТЭЦ с применением механоактивационного повышения реакционной способности зол и различных щелочных активаторов твердения.

В исследовании были проведены рентгенофлуоресцентное определение химического состава, рентгенометрическая диагностика; полнопрофильный количественный РФА, определение истинной плотности, удельной поверхности, определение содержания естественных радионуклидов и электронная сканирующая микроскопия.

Определение химического состава методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (табл. 1) и

Таблица 1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	V ₂ O ₅	SrO	ППП	Σ
50,97	20,1	8,12	2,38	10,47	1,24	1,73	4,05	0,168	0,328	0,068	0,06	0,04	3,5	99,8

* Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова (№ 2011-ПП-146. Мероприятие 2 «Модернизация научно-исследовательского процесса и инновационной деятельности») с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

* The work was executed within the frame of the Program of Strategic Development of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (№ 2011-PP-146. Action 2 «Modernization of scientific-research process and innovation activity») with the use of equipment on the basis of the Center of High Technologies, BSTU named after V.G. Shukhov.

Таблица 2

Кварц	Муллит	Магнетит	Гематит	Стеклофаза
19,93	9,08	2,84	2,02	66,13

Таблица 3

Истинная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /кг	Содержание естественных радионуклидов, Бк/кг
2190	358	156,41 ± 41,9

Таблица 4

№ п/п	Щелочной активатор	Длительность механоактивации, мин	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
1	NaOH	0	1211	8,3
2	NaOH	5	1850	13,4
3	NaOH	10	1875	11,8
4	Na ₂ SiO ₃	0	1133	0
5	Na ₂ SiO ₃	5	1234	4,2
6	Na ₂ SiO ₃	10	1290	4,3

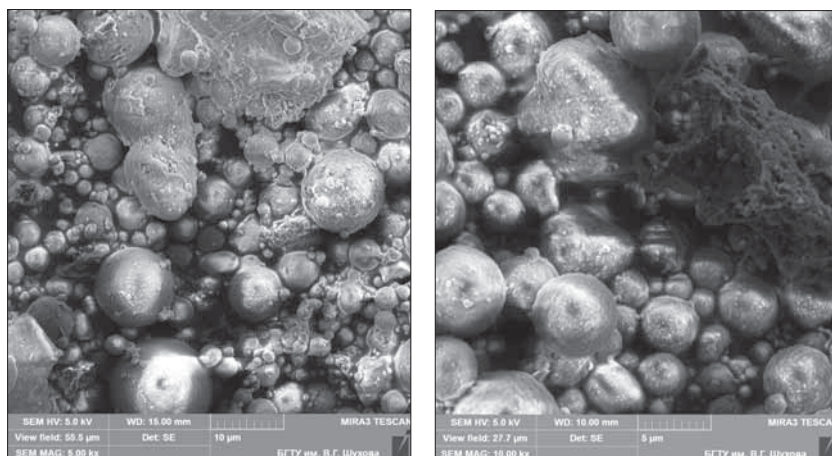


Рис. 1. Микроструктура 3У Апатитской ТЭЦ

съемка дифракционных спектров образцов (с использованием излучения Со-анода) проводилась на рентгеновой рабочей станции WorkStation ARL 9900 в Центре высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Рентгенометрическая диагностика минеральных кристаллических фаз (качественный РФА) проведена с использованием базы дифракционных данных PDF-2. Для определения количественных соотношений кристаллических фаз применен полнопрофильный количественный РФА с использованием программы DDM v.1.95e, позволяющей при применении алгоритма «Derivative Difference Minimization» не уточнять аппроксимационные параметры сложноструктурированного фона дифракционного спектра [3]. В качестве структурных моделей минеральных компонентов для полнопрофильного количественного РФА использовались данные ICSD – Inorganic Crystal Structure Database.

Согласно результатам определения химического состава, исследуемая 3У Апатитской ТЭЦ на основании ГОСТ 25818–91 «Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия» относится к кислой или низкокальциевой. При этом одним из основных критериев реакционной активности низко-

кальциевых алюмосиликатных сырьевых материалов является высокое содержание наиболее реакционно-активной нанокристаллической или аморфной стеклофазы в их составе. Это предопределяет протекание структурообразующих процессов в щелоч-активированной вяжущей алюмосиликатной системе.

Определение минерального и фазового состава 3У (с количественным определением концентрации рентгеноаморфной стеклофазы) проводилось методом полнопрофильного количественного РФА с внутренним эталонированием. В качестве эталона использовалась двуокись титана (анатаз) в концентрации 10 мас. %. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Достаточно высокое (более 60 мас. %) рентгеноаморфной компоненты (стеклофазы) свидетельствует о потенциальной возможности применения 3У Апатитской ТЭЦ в качестве реакционно-активного алюмосиликатного компонента в вяжущих щелочной активации.

Не менее важными для алюмосиликатных сырьевых материалов, используемых в качестве основного компонента геополимерных вяжущих, являются физико-механические и морфологические характеристики, которые влияют на технологическую эффективность их применения. Истинная плотность 3У определялась пикнометрическим методом, удельная поверхность – на приборе ПСХ-12(СП).

Согласно приведенным в табл. 3 характеристикам, исследуемая 3У при довольно высокой удельной поверхности обладает относительно невысокой плотностью. Это объясняется ее морфологическими особенностями.

В частности, 3У Апатитской ТЭЦ представляет собой тонкодисперсный порошок, в основном состоящий из полых шарообразных частиц с гладкой стекловидной поверхностью (рис. 1).

Принимая во внимание техногенное происхождение изучаемого алюмосиликатного компонента, следует учитывать особенности его радиационной активности согласно требованиям, предъявляемым к сырьевым материалам, используемым для производства композиций строительного назначения.

В связи с этим была проведена оценка радиационной безопасности 3У путем определения содержания в ее составе естественных радионуклидов. Анализ проводился согласно ГОСТ 30108–94 с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра «ПРОГРЕСС».

Полученные результаты показали, что содержание естественных радионуклидов более чем в два раза ниже предельно допустимого значения (не более 370 Бк/кг) (табл. 3). Согласно ГОСТ 30108–94, а также Нормам радиационной безопасности НРБ-99/2009, 3У Апатитской ТЭЦ относится к первому классу опасности и может применяться во всех видах строительства.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что низкое содержание свободного СаО (менее

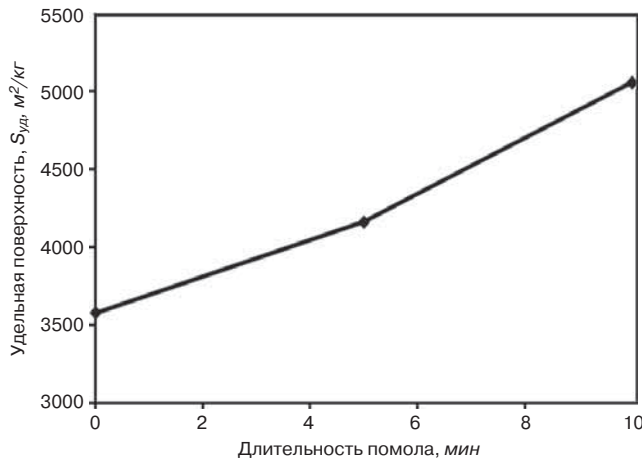


Рис. 2. Кинетика размолоспособности ЗУ Апатитской ТЭЦ

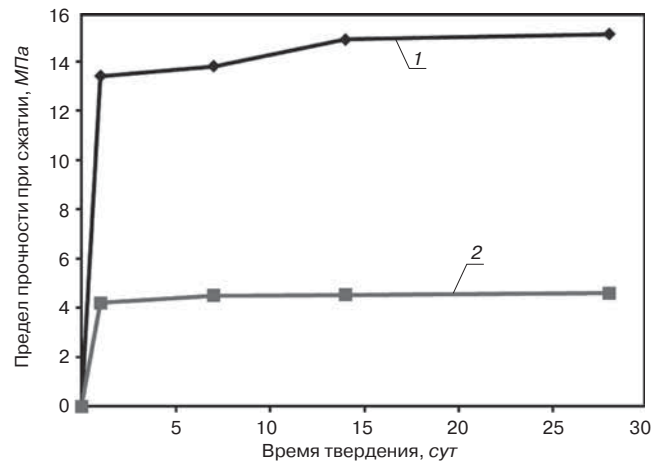


Рис. 3. Кинетика набора прочности составов щелочеактивированных вяжущих во времени: 1 – NaOH; 2 – Na₂SiO₃

5%), а также высокое содержание рентгеноаморфной составляющей (стеклофазы) (более 60%) позволяют рассматривать ЗУ Апатитской ТЭЦ в качестве активного алюмосиликатного компонента при получении бесцементных щелочеактивированных вяжущих – геополимеров.

При синтезе геополимерных вяжущих используются два вида активационных воздействий на ЗУ: механоактивационная диспергация – для увеличения удельной поверхности материала и аморфизации кристаллических компонентов (кварца и муллита), а также щелочная активация – для повышения степени растворимости SiO₂–Al₂O₃-компонентов и инициирования геополимерного структурообразования.

Механоактивационная диспергация проводилась на вибрационном истирателе ИВ1 в течение 5 и 10 мин. Результаты определения размолоспособности ЗУ Апатитской ТЭЦ представлены на рис. 2. Согласно полученным данным, исследуемая ЗУ обладает высокой

степенью размолоспособности. Среднее увеличение удельной поверхности в течение пятиминутного помола составляет 17–20%.

Для щелочной активации в качестве щелочных компонентов использовались натр едкий NaOH ЧДА (согласно ГОСТ 2263–79), а также метасиликат натрия Na₂SiO₃ технический (согласно ГОСТ 13078–81), соответствующий требованиям, предъявляемым к жидкому стеклу, применяемому для строительства. Выбор отмеченных щелочных активаторов обусловлен необходимостью обеспечения высоких значений pH-показателя их водных растворов и последующего сохранения высокощелочной среды затворения на протяжении длительного времени.

Для изучения особенностей процессов структурообразования геополимерных вяжущих на основе ЗУ Апатитской ТЭЦ в зависимости от интенсивности механоактивационного воздействия и типа щелочного активатора были заформованы шесть соста-

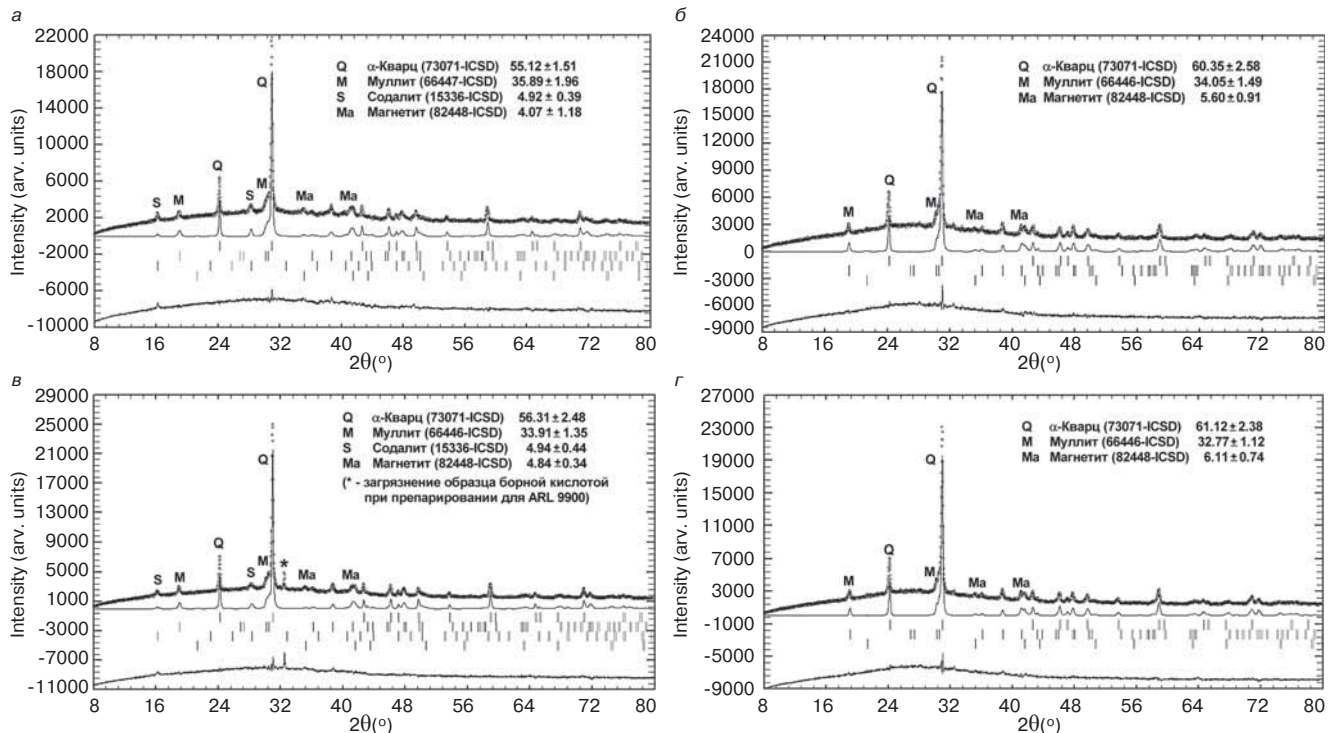


Рис. 4. Полнопрофильный количественный РФА щелочеактивированных вяжущих на основе ЗУ Апатитской ТЭЦ после: пятиминутной механоактивации (а, б); после десятиминутной механоактивации (в, г). Щелочные активаторы: а – NaOH; б – Na₂SiO₃

вов вяжущих. Подвижность для всех составов оставалась фиксированной и составляла ОК=2–4. Содержание щелочного активатора от массы ЗУ составляло 10%.

Полученные составы были заформованы в формы-кубики размером 20×20×20 мм. Образцы вяжущих были выдержаны в течение 30 мин в естественных условиях ($t=22\pm 3^\circ\text{C}$, относительная влажность $\approx 60\%$), затем помещены в сушильный шкаф и подвержены термической сушке (ТО) в течение 24 ч по следующему режиму: нагрев до 70°C – 1,5 ч; изотермическая выдержка при 70°C – 21 ч; остывание до комнатной температуры – 1,5 ч. Перед ТО формы с образцами были обмотаны термостойкой пленкой во избежание чрезмерного влагоудаления.

Затвердевшие образцы вяжущих были испытаны на гидравлическом прессе в возрасте 1 сут. Результаты испытаний представлены в табл. 4.

На основании полученных результатов прочности следует отметить, что механическая активация оказывает положительный эффект на реакционную активность исследуемой ЗУ в процессе ее щелочной активации при использовании обоих щелочных агентов. При этом механическое воздействие, способствующее увеличению удельной поверхности ЗУ с длительностью более 5 мин, не сопровождается увеличением прочностных характеристик вяжущего. Для вяжущей системы, активированной Na_2SiO_3 , при повышении длительности механической активации прочностные характеристики геополимерного камня остаются неизменными (составы № 5, 6). Для составов, активированных NaOH , более высокая степень диспергации ЗУ (более 5 мин) приводит к снижению (примерно на 12%) прочности (составы № 2, 3).

Согласно полученным значениям предела прочности при сжатии, более эффективным щелочным активатором для рассматриваемой ЗУ является NaOH , обеспечивающий значения по прочности (13,4 и 11,8 МПа для составов 2 и 3 соответственно), более чем в три раза превышающие аналогичные показатели для вяжущих, активированных Na_2SiO_3 (4,2 и 4,3 МПа для составов 5 и 6 соответственно).

Наиболее оптимальной длительностью механической активации для данной ЗШС является продолжи-

тельность помола в течение 5 мин, обеспечивающая значение $S_{\text{уд}}=416 \text{ см}^2/\text{г}$.

Для изучения характера формирования прочностных характеристик исследуемых щелочактивированных вяжущих во времени составы были испытаны в возрасте 7, 14 и 28 сут (рис. 3).

Полученные экспериментальные данные показали, что более 80% прочности геополимерного камня формируется во время термической обработки вяжущей системы в первые 24 ч. Дальнейший прирост прочности в естественных условиях в течение 28 сут происходит менее интенсивно. Для составов на основе NaOH прирост прочности на 28-е сут в среднем составил 12,6%; для составов на основе Na_2SiO_3 – 9,5%.

Для изучения механизмов формирования структуры бесцементных алюмосиликатных вяжущих в различных условиях активации сырья, а также для выявления продуктов фазообразования был проведен полнопрофильный количественный РФА для составов, полученных с применением различных способов активации ЗУ (рис. 4).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что исходя из кристаллизации из щелочактивированного алюмосиликатного геля цеолитовой фазы – содалита ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) твердение вяжущих проходило по геополимеризационному механизму. Одинаковые (в пределах погрешностей определения) концентрации содалита в вяжущих с различными временами механоактивационного воздействия (с NaOH -активацией) могут быть интерпретированы как результат основного вклада в формирование алюмосиликатного геля стеклофазы ЗУ [5]. Отсутствие отражений цеолитовых новообразований на рентгенограммах образцов вяжущих с Na_2SiO_3 -активацией может быть причиной медленной скорости их кристаллизации.

Результаты исследований позволяют рассматривать ЗУ Апатитской ТЭЦ в качестве активного алюмосиликатного компонента при получении геополимерных вяжущих.

Это дает возможность расширить спектр эффективной утилизации промышленных отходов алюмосиликатного состава и их использования в качестве основного сырьевого компонента при производстве строительных композитов.

Список литературы

1. Бороухин Д.С. Проблемы устойчивого развития предприятий электроэнергетики Мурманской области в условиях мирового финансового кризиса // *Вестник МГТУ*. 2010. Т. 13. № 1. С. 165–170.
2. Пак А.А., Сухорукова Р.Н. Полистиролгазобетон: технология и свойства композиционных изделий. Апатиты: Изд-во Кольского науч. центра РАН. 2012. 101 с.
3. Solovyov L.A. Includes Rietveld and Derivative Difference Minimization (DDM) methods. // *J. Appl. Cryst.* 2004. № 37, pp. 743–749.
4. Фомина Е.В., Кожухова М.И., Кожухова Н.И. Оценка эффективности применения алюмосиликатной породы в составе композиционных вяжущих // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2013. № 5. С. 31–35.
5. Oh J.E., Moon J., Mancio M. Bulk modulus of basic sodalite, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a possible zeolitic precursor in coal-fly-ash-based geopolymers // *Cement and Concrete Research*. 2011. No. 41, pp. 107–112.

References

1. Boroukhin D.S. Problems of sustainable development of electric power enterprises in the Murmansk Region in terms of global financial crisis. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2010. Vol. 13. No. 1, pp. 165–170. (In Russian).
2. Pak A.A., Sukhorukova R.N. Polystirolgasobeton: tehnologia i svoistva kompozitsionnykh materialov [Polystyrene gas concrete: technology and properties of composite products]. Apatity. 2012. 101 p.
3. Solovyov L.A. Includes Rietveld and Derivative Difference Minimization (DDM) methods. *J. Appl. Cryst.* 2004. No. 37, pp. 743–749.
4. Fomina E.V., Kozhukhova M.I., Kozhukhova N.I. Estimation of efficiency of aluminosilicate rocks application in composite binders. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2013. No. 5, pp. 31–35. (In Russian).
5. Oh J.E., Moon J., Mancio M. Bulk modulus of basic sodalite, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a possible zeolitic precursor in coal-fly-ash-based geopolymers // *Cement and Concrete Research*. 2011. No. 41, pp. 107–112.