

Геополимерные вяжущие на основе механоактивированных золы-уноса и золошлаковой смеси Апатитской ТЭЦ

Кругляк Е. А., Калинкина Е. В., Иванова А. Г., Калинин А. М.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева, Апатиты, e.kruglyak@ksc.ru; e.kalinkina@ksc.ru; a.ivanova@ksc.ru; a.kalinkin@ksc.ru

Аннотация. В данной работе с применением рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, измерения удельной поверхности, термогравиметрического анализа и сканирующей электронной микроскопии изучены процессы, протекающие при синтезе геополимеров на основе золы-уноса и золошлаковой смеси Апатитской ТЭЦ. Оба прекурсора подвергались предварительной механоактивации (МА) в центробежно-планетарной мельнице продолжительностью 30–400 с. Исследовано влияние на прочность при сжатии геополимеров вида и состава золоотходов, содержания в них реакционноспособных кремния и алюминия, продолжительности МА, типа щелочного агента (раствор NaOH или жидкое стекло), условий отверждения (нормальные или с применением гидротермальной обработки). Оптимальным временем МА является 180 с. Установлено, что применение в качестве щелочного агента NaOH более эффективно для золы-уноса. При использовании жидкого стекла по сравнению с раствором NaOH прочность геополимеров заметно повышается. Выявленные закономерности позволят более точно подбирать оптимальные составы щелочеактивируемых композиций на основе зол сжигания угля и прогнозировать физико-механические характеристики геополимеров.

Ключевые слова: геополимеры, зола-уноса, золошлаковая смесь, механоактивация, условия твердения, прочность при сжатии.

Geopolymer binders based on mechanically activated fly ash and ash-slag mixture from the Apatity Thermal Power Plant

Kruglyak E. A., Kalinkina E. V., Ivanova A. G., Kalinkin A. M.

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, e.kruglyak@ksc.ru; e.kalinkina@ksc.ru; a.ivanova@ksc.ru; a.kalinkin@ksc.ru

Abstract. In this work, the processes occurring during the synthesis of geopolymers based on fly ash and ash-slag mixture from the Apatity Thermal Power Plant have been studied using X-ray phase analysis, IR spectroscopy, specific surface area measurements, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy. Both precursors were subjected to preliminary mechanical activation (MA) in a centrifugal-planetary mill for a period of 30–400 s. The influence of the type and composition of ash waste, the content of reactive silicon and aluminum in it, the duration of MA, the type of alkaline agent (NaOH solution or liquid glass), and curing conditions (normal or with the use of hydrothermal treatment) on the compressive strength of geopolymers has been investigated. The optimal MA time was 180 s. It has been found that the use of NaOH as an alkaline agent is more effective for fly ash. When using liquid glass, compared with a NaOH solution, the strength of geopolymers significantly increases. The identified patterns will allow for a more accurate selection of optimal compositions of alkali-activated compositions based on coal combustion ash and the prediction of the physical and mechanical properties of geopolymers.

Keywords: geopolymers, fly ash, ash-slag mixture, mechanical activation, curing conditions, compressive strength.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется неорганическим безобжиговым вяжущим – геополимерам (ГП) – благодаря их превосходным характеристикам, таким как показатели прочности при сжатии, долговечность, устойчивость по отношению к химически агрессивным средам и к воздействию высоких температур, а также возможности утилизации техногенного сырья и снижению выбросов CO₂ по сравнению с традиционным портландцементом (Davidovits, et al., 2014; Ramujee K., 2018; Mazumder, et al., 2023; Mostazid, 2023). Эти вяжущие получают путем смешивания

вания щелочного активатора (раствора гидроксида или силиката натрия и др.) с прекурсором, в качестве которого используют алюмосиликатное сырье естественного или техногенного происхождения (например, золы ТЭЦ). На угольных ТЭЦ РФ ежегодно образуется более 22 млн т золошлаковых отходов (ЗШО), в то время как уровень их потребления менее 10 %, а объем накопленных ЗШО только в России около 2 млрд т (Таразанов и др., 2020; Ибрагимов и др., 2023). Одним из перспективных направлений утилизации ЗШО является их применение в производстве строительных материалов, включая ГП (Худякова и др., 2019; Ерошкина и др., 2023). Вовлечение отходов теплоэнергетики в промышленный оборот позволит сократить их количество в отвалах и тем самым снизит экологический прессинг на окружающую среду.

Одна из наиболее важных проблем, препятствующих широкому использованию ГП – это невозможность достоверно прогнозировать свойства вяжущих из-за нестабильности состава и свойств зол от сжигания различного вида топлива даже в пределах отвалов одной ТЭЦ. Кроме того, алюмосиликатное сырье (в частности низкокальциевые золы ТЭЦ), как правило, не обладает высокой реакционной способностью. Для ее повышения по отношению к щелочному агенту и, следовательно, для улучшения характеристик ГП хорошо зарекомендовавшим себя методом является механическая активация (МА) (Kumar, et al., 2011; Thaarrini, et al., 2016).

На свойства ГП влияет несколько факторов, в том числе природа и состав исходных компонентов, дисперсность, реакционная способность, вид щелочного активатора, условия твердения. От различных комбинаций этих параметров зависит изменение времени схватывания, прочности, долговечности и других характеристик вяжущего (Ерошкина, 2014; Palomo, et al., 2011). В связи с этим необходимы тщательные лабораторные испытания перед использованием конкретной сырьевой геополимерной композиции и постоянного контроля качества на протяжении всего производственного цикла.

Цель данной работы – сравнительное исследование процессов твердения композиционных геополимеров на основе двух низкокальциевых золоотходов Апатитской ТЭЦ (АТЭЦ): золы-уноса (зола У) и золошлаковой смеси (зола Х). ГП получали с применением предварительной МА зол при использовании в качестве щелочного агента гидроксида натрия и жидкого стекла.

Экспериментальная часть

Золы АТЭЦ отобраны различными способами: зола Х – из законсервированного золоотвала, заложенного в 1959 г., а зола У – «всухую», т.е. без применения гидрозолоудаления. Золы отличаются химическим и минеральным составами. Химический состав зол приведен в табл. 1. По составу золы являются кислыми (класс F по классификации ASTM) и в основном состоят из оксидов Si, Al и Fe; содержание CaO менее 6.1 %. Зола Х является высокожелезистой. В состав зол входит стеклофаза алюмосиликатного и железистоалюмосиликатного состава в виде микросфер. Основные минералы в кристаллической части золы У – кварц (62 %), муллит (30 %) и магнетит (8 %), а в золе Х – кварц (49 %), муллит (10 %), магнетит (35 %) и гематит (6 %).

Таблица 1. Химический состав зол, мас. %

Table 1. The chemical composition of ashes, wt. %

Зола	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	C	П.П.П.
У	55.30	22.45	8.68	6.02	2.14	0.85	1.28	0.98	0.09	0.47	1.18	3.02
Х	50.67	13.68	25.51	6.09	0.92	0.81	0.82	0.89	0.13	0.17	0.79	2.62

Так как кислые золы обладают слабыми вяжущими свойствами, то для повышения их реакционной способности применяли МА. Условия МА в центробежно-планетарной мельнице и методы получения ГП представлены в работе (Кругляк и др., 2025). Твердение проводили как при нормальных условиях (н. тв.), так и с применением гидротермальной обработки (ГТО) при атмосферном давлении в пропарочной камере при 80–85 °С в течение 8 ч. с последующим выдерживанием образцов во влажном воздухе при нормальных условиях. Удельную поверхность зол после МА измеряли методом воздухопроницаемости. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометрах

Rigaku Miniflex-600 (CuK_α -излучение) и Shimadzu XRD 6000 (CuK_α -излучение) при скорости съемки $2^\circ(2\theta)/\text{мин}$. ИК спектры снимались на Фурье ИК спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках бромида калия. СЭМ-изображения получали с помощью микроскопа ZEISS EVO 25 UltimMax 170. Растворы анализировали на Si и Al методом MS-ICP (атомно-эмиссионный спектрометр ICPE 9000 (Shimadzu)).

Результаты и их обсуждение

Влияние МА на золы

На рис. 1 показана динамика изменения удельной поверхности зол, измеренной методом воздухопроницаемости ($S_{\text{уд}}$ (ВП)), с увеличением времени МА. Характер изменения $S_{\text{уд}}$ от времени МА ($\tau_{\text{МА}}$) для обеих зол примерно одинаков. Наиболее интенсивное диспергирование зол происходит до 120 с МА. При дальнейшем измельчении рост $S_{\text{уд}}$ замедляется. При $\tau_{\text{МА}} = 180$ с для зол X и Y $S_{\text{уд}}$ составляет 770–800 $\text{м}^2/\text{кг}$. Отмечается, что $S_{\text{уд}}$ (ВП) золы Y несколько снижается вследствие агрегации частиц после 330 с МА.

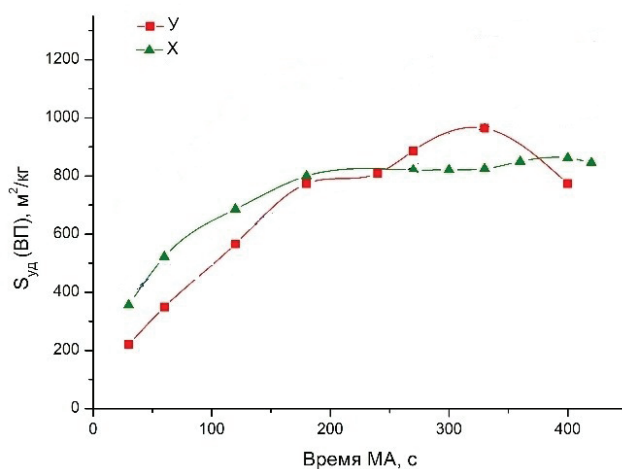


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности зол Y и X от продолжительности МА
Fig. 1. Dependence of the specific surface area of Y and X ashes on the duration of MA

На рис. 2 и 3 приведены СЭМ-изображения исходных и механоактивированных в течение 180 с зол Y и X соответственно. В исходной золе Y (рис. 2 а) преобладают алюмосиликатные микросферы диаметром от 1–2 до 30–40 $\mu\text{м}$. После 180 с МА практически все микросферы разрушены (рис. 2 б). Как и следовало ожидать, в исходной золе X (рис. 3 а) доля микросфер в сравнении с исходной золой Y (рис. 2 а) заметно меньше. Размер частиц в обеих золах после 180 с МА резко уменьшается и не превышает 5 $\mu\text{м}$ (рис. 2 б и 3 б).

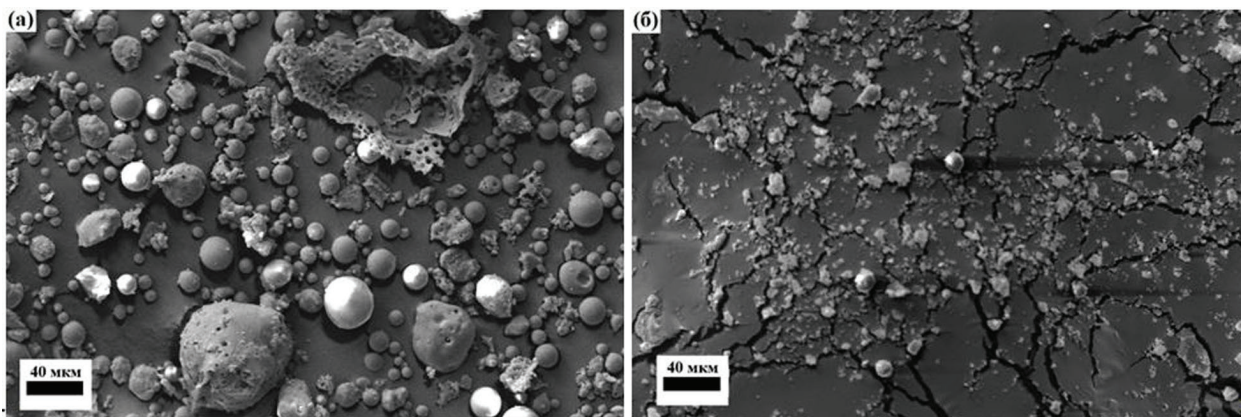


Рис. 2. СЭМ-изображения исходной (а) и механоактивированной 180 с (б) золы Y
Fig. 2. SEM images of the raw (a) and mechanically activated for 180 s (b) ash Y

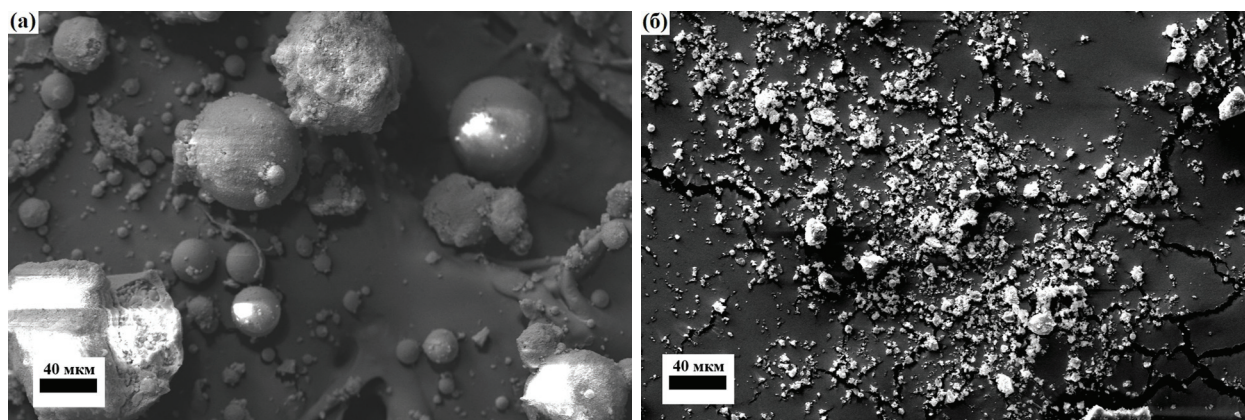


Рис. 3. СЭМ-изображения исходной (а) и механоактивированной 180 с (б) золы X
 Fig. 3. SEM images of the raw (a) and mechanically activated for 180 s (б) ash X

Содержание стеклофазы и реакционноспособных компонентов в составе зол

Содержание в золе реакционноспособной аморфной составляющей, стеклофазы (СФ) – ключевая характеристика низкокальциевой (кислой) золы, от которой зависит прочность при сжатии ГП. МА способствует увеличению общего содержания аморфного компонента в золе, что повышает ее реакционную способность.

Кислая зола, активная в геополимерном синтезе, содержит в своем составе не менее 80 % СФ. Содержание СФ в золе определяли методом селективного растворения в 1 % HF (Singh et al., 2019). Метод подробно описан в работе (Калинкина и др., 2023). Содержание СФ в золе У после 30, 180 и 400 с МА равно 71.2, 72.2 и 76.0 % соответственно. Для золы Х аналогичные значения составляют 65.0, 72.7 и 77.5 % соответственно.

Содержание и соотношение реакционноспособных оксидов Al_2O_3 и SiO_2 в исходном сырье – важные параметры, которые влияют на микроструктуру и механические свойства ГП, поскольку указанные элементы составляют основу цементирующей фазы геополимеров – алюмосиликатного гидрогеля (Silva et al., 2007). Согласно (Singh et al., 2019) продукты реакции геополимеризации с соотношением Si/Al в диапазоне 2.6–2.8 дают высокую прочность, что достигается при соотношении $SiO_{2акт}/Na_2O$ в ГП, находящемся в интервале 2.7–4.7. Величина $Si_{акт}/Al_{акт}$ (табл. 2) для обеих зол попадает в указанный диапазон либо близка к нему. Соотношение $SiO_{2акт}/Na_2O$ несколько выше рекомендуемого, что указывает на меньшее количество щелочи в наших ГП (6 % Na_2O по отношению к массе золы). Увеличение количества щелочи свыше 6 % ведет к повышению прочности, однако образцы при этом становятся трещиноватыми и покрываются «высолами».

Таблица 2. Содержание химически активных SiO_2 и Al_2O_3 (мас. %); соотношения $Si_{акт}/Al_{акт}$, $SiO_{2акт}/Na_2O$ в МА-золах и Рсж соответствующих ГП (28 сут, нормальное твердение, щелочной агент – NaOH)

Table 2. Content of chemically active SiO_2 and Al_2O_3 (wt. %); ratios $Si_{акт}/Al_{акт}$, $SiO_{2акт}/Na_2O$ in ashes (MA) and compressive strength of the corresponding geopolymers (28 days, normal hardening, alkaline agent – NaOH)

Образец МА-золы*	$SiO_{2акт}$, %	$Al_2O_{3акт}$, %	Рсж, МПа	$Si_{акт}$, %	$Al_{акт}$, %	$Si_{акт}/Al_{акт}$ (ат. отн.)	$SiO_{2акт}/Na_2O$ (мол. отн.)
У-30	40.48	15.14	2.9	18.92	8.08	2.25	6.96
У-180	42.76	15.71	10.4	19.99	8.31	2.31	7.35
У-400	43.90	15.14	11.1	20.52	8.01	2.46	7.55
Х-30	36.06	10.77	5.6	16.86	5.70	2.84	6.20
Х-180	39.73	11.87	10.8	18.57	6.28	2.84	6.83
Х-400	40.94	12.42	13.1	19.14	6.57	2.79	7.03

Примечание. * Числа в обозначениях образцов золы соответствуют времени МА, с.

*The numbers in the designations of the ash samples correspond to the MA time, s.

Взаимодействие зол с раствором щелочи (тест на выщелачивание)

Синтез ГП начинается с растворения алюмосиликатного компонента в щелочной среде, протекающего одновременно с реакциями гелеобразования и поликонденсации (Duxson et al., 2008; Singh et al., 2019). При этом степень перехода в раствор Si и Al является одним из наиболее важных факторов, влияющих на образование цементирующего геля и, в конечном счете, на прочность ГП. Соответственно, перспективность золы в качестве сырья для получения ГП оценивают по ее способности растворяться в щелочах.

Для оценки щелочестойкости зол и влияния на нее МА были проведены эксперименты, в ходе которых исследовалось взаимодействие исходных и МА-зол с раствором NaOH в статических условиях. Образец золы (МА в течение 30, 180 или 400 с) в количестве 1 г вносили в 40 мл раствора NaOH (20 % по Na₂O), затем перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре (1 и 24 ч). Полученную суспензию центрифугировали, и из прозрачного супернатанта отбирали 1 мл раствора, который вносили в мерную колбу на 100 мл; pH разбавленного (в 100 раз) раствора довели до 2–3 добавлением нескольких капель HCl_{конц}.

Степень выщелачивания SiO₂ и Al₂O₃ оценивали по концентрациям в растворе Si и Al, отнесенных к содержанию соответствующих оксидов, находящихся в золе в реакционноспособной форме (при соответствующем времени МА). Из данных табл. 3 следует, что для обеих зол при увеличении времени МА от 30 с до 180 с степень извлечения SiO₂ и Al₂O₃ повышается существенно больше, чем в интервале 180–400 с МА. Это особенно заметно для времени выщелачивания 24 ч: рост τ_{МА} с 30 до 180 с в среднем приводит к увеличению извлечения кремния и алюминия в 2.2 раза, а дальнейшая МА до 400 с повышает переход в раствор Si и Al в среднем лишь на 18 %.

Таблица 3. Степень выщелачивания SiO₂ и Al₂O₃ из золы У (числитель) и Х (знаменатель) в зависимости от времени их МА и продолжительности обработки раствором NaOH

Table 3. The degree of leaching of SiO₂ and Al₂O₃ from ash У (numerator) and Х (denominator) depending on the time of their MA and the duration of treatment with a NaOH solution

Продолжительность МА зол (τ _{МА}), с	Выщелачивание компонентов раствором NaOH (20 % по Na ₂ O) при времени обработки 1 ч и 24 ч, %			
	SiO ₂		Al ₂ O ₃	
	1 ч	24 ч	1 ч	24 ч
30	0.7/1.9	9.4/10.5	2.3/3.5	11.6/10.8
180	1.8/2.7	21.8/23.26	4.4/4.3	25.2/22.6
400	2.8/4.0	23.2/29.7	7.3/6.1	27.7/28.9

Прочностные характеристики геополимеров

На рис. 4 и 5 представлены прочности при сжатии (Rсж) для ГП на основе обеих зол (МА в течение 30, 180 и 400 с), синтезированных с применением раствора NaOH (рис. 4), и жидкого стекла (рис. 5) для двух режимов твердения (н. тв. и с ГТО) и разных сроков твердения.

Увеличение τ_{МА} в целом приводит к повышению Rсж. Для ГП на золе У при использовании в качестве щелочного агента раствора NaOH повышение времени МА с 30 с до 180 с приводит к заметно большему росту прочности по сравнению с увеличением времени МА со 180 с до 400 с (рис. 4), что согласуется с данными по удельной поверхности (рис. 1) и результатами по вскрытию зол раствором NaOH (табл. 3). Оптимальным временем МА является 180 с, так как дальнейшая обработка зол в мельнице дает либо несущественный прирост прочности ГП, либо даже некоторое ее снижение. В частности, у ГП, синтезированных с применением высокожелезистой золы Х (25.5 % Fe₂O₃) и раствора NaOH с применением ГТО (рис. 4), заметна тенденция к снижению Rсж с ростом τ_{МА}. По-видимому, это связано с относительно небольшим содержанием Si и Al в такой золе и влиянием на микроструктуру ГП значительных количеств гематита и магнетита, что требует дополнительного изучения.

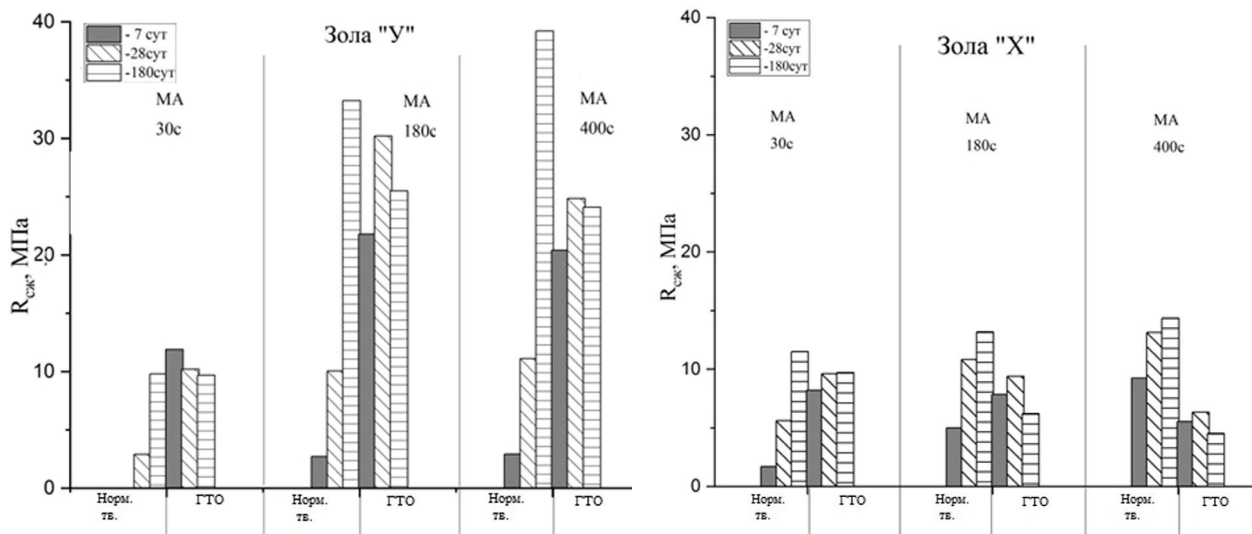


Рис. 4. Зависимость $R_{сжк}$ ГП на золах У и Х (активатор – раствор NaOH, расход 6 % по Na_2O) от режима твердения (нормальное твердение или ГТО) для разной продолжительности МА и разных сроков твердения

Fig. 4. Compressive strength of geopolymers based on ashes Y and X (activator – NaOH solution, consumption 6 % by Na_2O) versus curing mode (normal hardening or using hydrothermal treatment) for different MA durations and different hardening periods

С точки зрения прочности при использовании в качестве щелочного агента раствора NaOH наиболее эффективно применение золы «сухого» отбора У. Так, прочность ГП (180 сут.) на основе золы У, механоактивированной 180 с, составила 33.3 МПа (н. тв.) и 25.5 МПа (ГТО), тогда как прочность аналогичных ГП на основе золы Х, хранившейся в отвале – 13.2 МПа и 6.2 МПа соответственно (рис. 4).

При использовании жидкого стекла в качестве щелочного агента, по сравнению с раствором NaOH прочность ГП заметно выше, и она менее чувствительна к химическому составу золы и способу ее отбора (рис. 5). Это объясняется присутствием в жидком стекле Si в растворенном виде, необходимого для формирования геополимерного геля, что особенно важно для высокожелезистой золы Х, которая характеризуется пониженным значением активного Si. Например, для ГП на осно-

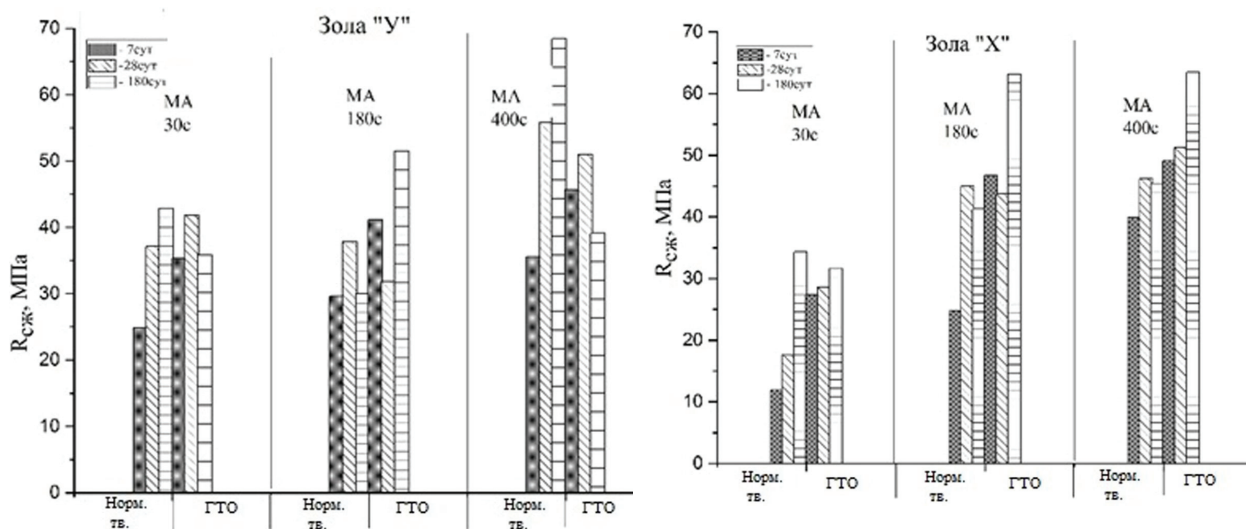


Рис. 5. Зависимость $R_{сжк}$ ГП на золах У и Х (активатор – жидкое стекло, $m = 1.6$, расход 5 % по Na_2O) от режима твердения (нормальное твердение или ГТО) для разной продолжительности МА и разных сроков твердения

Fig. 5. Compressive strength of geopolymers based on ashes Y and X (activator – liquid glass, $m = 1.6$, consumption 5 % by Na_2O) versus curing mode (normal curing or using hydrothermal treatment) for different MA durations and different hardening periods

ве золы X ($\tau_{MA} = 180$ с, возраст – 180 сут.) значения Rсж образцов при применении жидкого стекла составляют 41.3 МПа (н.тв.) и 63.2 МПа (ГТО), а при использовании NaOH – 13.2 и 6.2 МПа при тех же условиях твердения соответственно.

Применение ГТО по сравнению с нормальным твердением ощутимо повышает раннюю прочность образцов (7 сут.), что особенно заметно для ГП на щелочи (рис. 4). Однако, при увеличении времени твердения прочности выравниваются, и в ряде случаев прочность ГП нормального твердения превышает таковую с применением ГТО (рис. 4 и 5).

Представляет интерес сопоставить Rсж ГП, синтезированных с применением золы У ($\tau_{MA} = 30$ с, Суд (ВП) = 220 м²/кг), с прочностными показателями, полученными в работе (Кожухова и др., 2015) для ГП на основе механоактивированной в течение 5 мин. в виброистирателе золы Апатитской ТЭЦ (Суд (ВП) \approx 400 м²/кг), имеющей близкий к золе У химический и фазовый состав (в том числе по содержанию СФ – 66.1 %), но хранившейся в золоотвале. В указанной статье содержание щелочного активатора от массы золы составляло 10 %, твердение проводили с использованием термообработки обернутых образцов термостойкой пленкой в сушильном шкафу при изотермической выдержке (70 °С) в течение 21 час. с последующей выдержкой при 22 °С и относительной влажности 60 %. Для ГП в возрасте 28 сут., приготовленных с использованием раствора NaOH, прочность составила 15 МПа, а для аналогичного ГП с применением раствора Na₂SiO₃ – 4.6 МПа, т. е. в 3 раза меньше. В случае ГП, синтезированных с использованием ГТО на золе У, механоактивированной 30 с, после 28 сут., наоборот, Rсж на щелочи равнялась 10 МПа (рис. 4), а на жидком стекле ($m = 1.6$) – 42 МПа (рис. 5), т. е. в 4 раза больше. Этот пример иллюстрирует сложность процессов, протекающих при геополимеризации зол ТЭЦ, и высокую чувствительность физико-механических свойств ГП к способу отбора золы, условиям приготовления и твердения образцов.

Данные РФА, ИК спектроскопии, термического анализа и СЭМ

На рис. 6 (а, б) в качестве примера приведены рентгенограммы зол У и X ($\tau_{MA} = 180$ с), и ГП на основе этих зол, синтезированных с применением ГТО и раствора NaOH в возрасте 180 сут.

Цементирующей фазой для указанных ГП является алюмосиликатный гидрогель (N-A-S-H гель). Кроме того, новообразованной фазой для ГП на обеих золах является кальцит (рис. 6). Кристаллизация кальцита в образцах ГП связана с заметным содержанием CaO (~6 %) в золах У и X (табл. 1). Вероятно, оксид кальция переходит в карбонат в результате взаимодействия с атмосферным CO₂.

ИК спектры обеих зол ($\tau_{MA} = 180$ с) и соответствующих ГП (синтез с использованием раствора щелочи и применением ГТО) представлены на рис. 7 (а, б). Наиболее заметные изменения в ИК спектрах при геополимеризации обеих зол происходят в области 1100–1000 см⁻¹, где расположена интенсивная полоса поглощения, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям Si-O-T (T-Si, Al). Максимум этой полосы сдвигается в область меньших значений волновых чисел с увеличением времени твердения. Эти изменения свидетельствуют об образовании связующего продукта – N-A-S-H геля, и могут быть объяснены замещением Si на Al в кремнекислородных тетраэдрах и снижением степени полимеризации алюмосиликатного каркаса золы (Rees et al., 2007; Nath et al., 2016). Для ГП на данных золах, полученных с применением NaOH, максимумы этих полос расположены в интервале 1014–1009 см⁻¹ (рис. 7). Постепенное повышение интенсивности широкой полосы валентных колебаний O-H групп (3600–3300 см⁻¹) и деформационных колебаний H-O-H (1650–1630 см⁻¹) с ростом времени твердения указывает на увеличение содержания N-A-S-H геля (Rozek et al., 2018) в согласии с ростом прочности ГП (рис. 4).

Полоса при ~1400 см⁻¹ в спектрах геополимеров (рис. 7) отвечает антисимметричным валентным колебаниям CO₃ группы. Присутствие этой полосы в спектрах механоактивированных зол может быть связано с образованием CaCO₃ вследствие взаимодействия оксида кальция с атмосферным CO₂, что согласуется с данными РФА (рис. 6). Вклад в увеличение интенсивности этой полосы, по-видимому, вносит также образование карбонатов за счет реакции остаточного гидроксида натрия с углекислым газом воздуха.

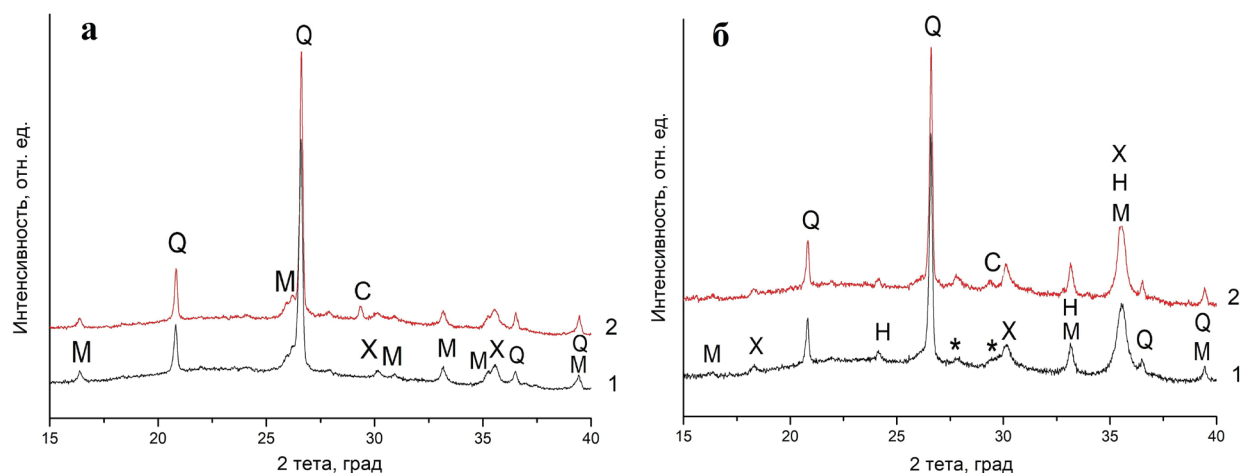


Рис. 6. Рентгенограммы зол, механоактивированных 180 с (1) и ГП на основе этих зол и раствора NaOH в возрасте 180 сут, синтезированных с применением ГТО (2). (а) – зола У, (б) – зола Х. Обозначения твердых фаз: Q – кварц, М – муллит, X – магнетит, H – гематит, * – FeSiO₃, C – кальцит

Fig. 6. XRD patterns of the ashes, mechanically activated for 180 s (1) and the geopolymers based on these ashes and NaOH solution at the age of 180 days, synthesized using hydrothermal treatment (2). Alkaline activator – NaOH solution. (a) – ash Y, (б) – ash X. Solid phase designations: Q – quartz, M – mullite, X – magnetite, H – hematite, * – FeSiO₃, C – calcite

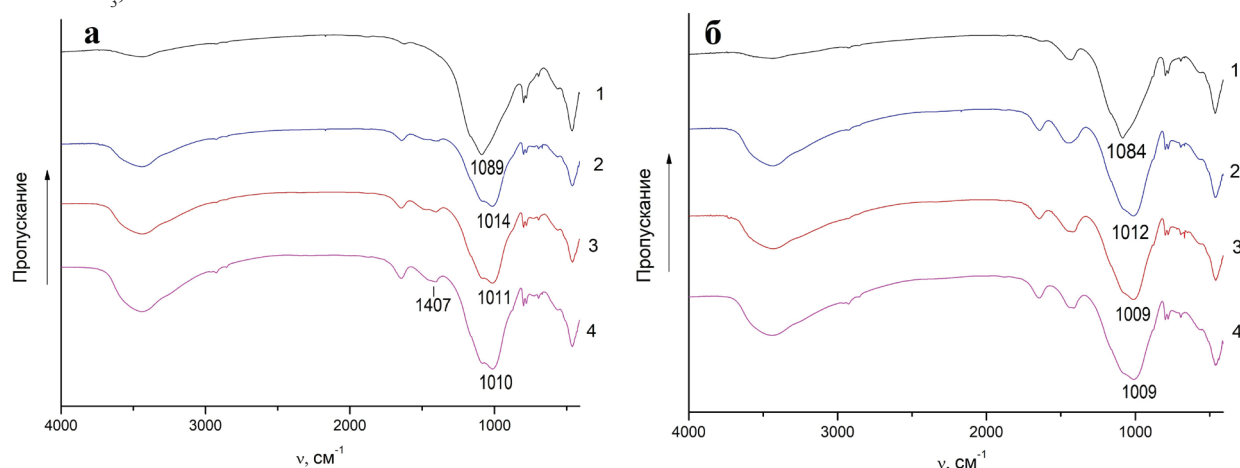


Рис. 7. ИК спектры зол механоактивированных 180 с (1) и ГП на основе этих зол и раствора NaOH в возрасте: 2 – 7 сут; 3 – 28 сут; 4 – 180 сут. (а) – зола У, (б) – зола Х

Fig. 7. IR spectra of the ashes, mechanically activated for 180 s (1) and a geopolymers based on these ashes and NaOH solution at the age of: 2 – 7 days; 3 – 28 days; 4 – 180 days. (a) – ash Y, (б) – ash X

На рис. 8 представлены данные термогравиметрического анализа образцов ГП на основе зол У и Х ($\tau_{MA} = 180$ с), синтезированных с использованием раствора NaOH, с применением ГТО, выдержанных в течение 28 дней. Потеря массы при температуре ниже 250–300 °С связана с удалением свободной и физически связанной воды из алюмосиликатного гидрогеля – продукта реакции щелочной активации.

При температуре выше этого диапазона, примерно до 600 °С, потеря массы происходит в основном за счет дегидроксилирования (Duxson, et al., 2007; Rodríguez, et al., 2013). Потери массы в этом диапазоне характеризуют степень образования геля. Данные термогравиметрического анализа (рис. 8) свидетельствуют о том, что большее количество геля образуется в образце ГП на МА золе У, который также демонстрирует самую высокую Rсж равную 30.2 МПа, в то время как прочность аналогичного ГП на золе Х при тех же условиях синтеза составляет 9.4 МПа (рис. 4). При температурах выше 600 °С потери массы обусловлены разложением карбонатных групп с удалением CO₂.

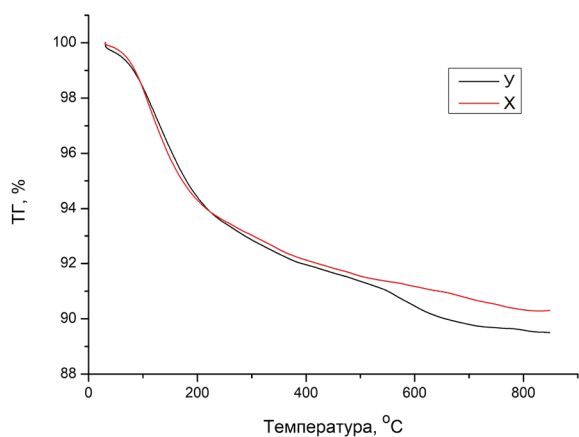


Рис. 8. Термогравиметрические (ТГ) кривые ГП на основе механоактивированных 180 с зол Y и X, синтезированных с использованием раствора NaOH, с применением ГТО, выдержанных в течение 28 дней
Fig. 8. Thermogravimetric (TG) curves of geopolymers based on ashes Y and X, mechanically activated for 180 s, synthesized using a NaOH solution, applying hydrothermal treatment, cured for 28 days

СЭМ-изображения ГП на основе механоактивированных 180 с зол Y и X, синтезированных с использованием раствора NaOH и с применением ГТО, в возрасте 180 сут. приведены на рис. 9. Геополимер на основе золы Y имеет более плотную микроструктуру (рис. 9 а) по сравнению с ГП на основе золы X (рис. 9 б), что согласуется с прочностными данными. Рсж ГП на золах Y и X составляет 25.5 МПа и 6.2 МПа соответственно. Дополнительную полезную информацию дают изображения поверхности сферических полостей внутри геополимера, образовавшихся в результате захвата пузырьков воздуха геополимерным тестом при затворении (рис. 9 в, г). Отчетливо видно, что

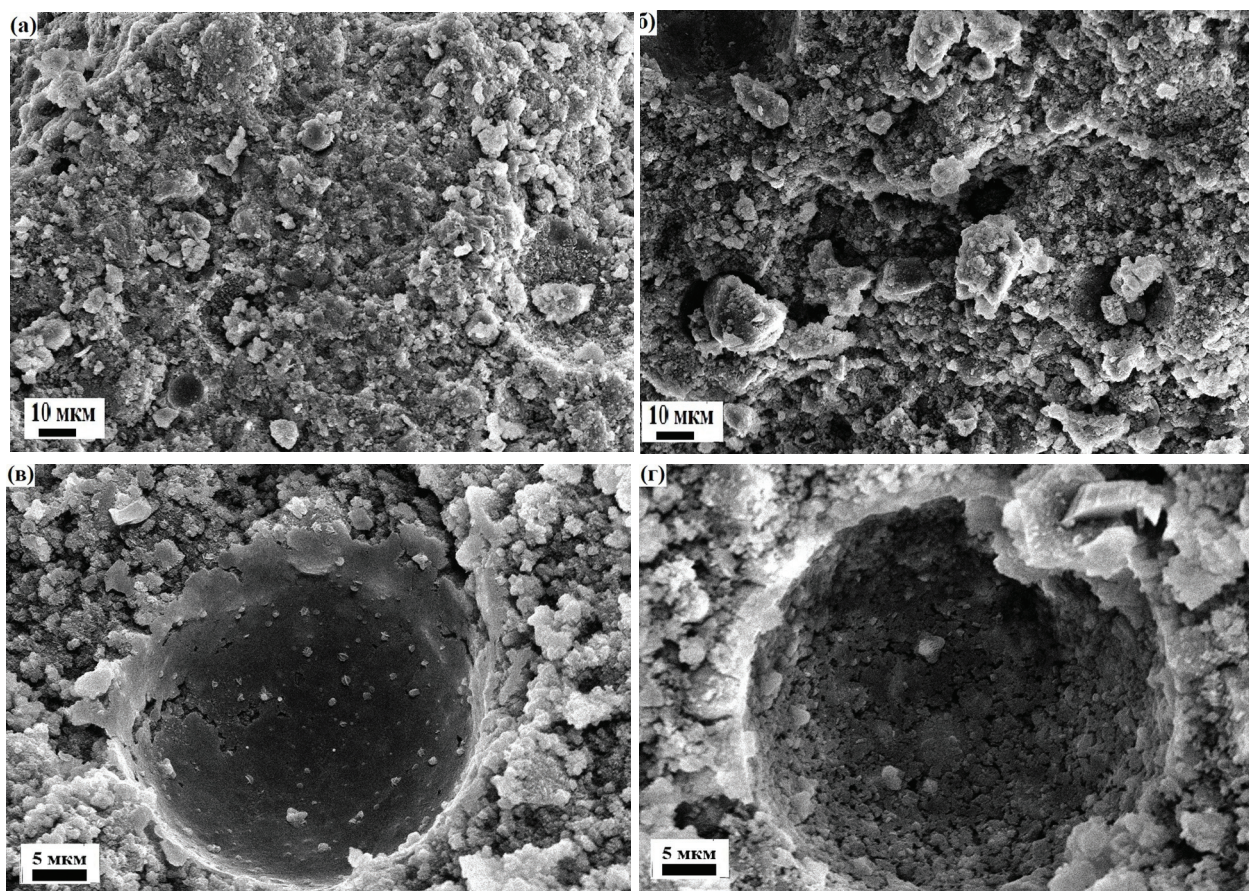


Рис. 9. СЭМ-изображения ГП на основе зол, механоактивированных 180 с, в возрасте 180 сут., синтезированных с применением ГТО (щелочной агент – NaOH). ГП на основе золы Y, увеличение: x1000 (а); x3000 (в). ГП на основе золы X, увеличение: x1000 (б); x3000 (г)

Fig. 9. SEM images of geopolymers (GP) based on ashes, mechanically activated for 180 s and aged for 180 days, synthesized using hydrothermal treatment (alkali agent – NaOH). GP based on ash Y, magnification: x1000 (a); x3000 (в). GP based on ash X, magnification: x1000 (б); x3000 (г)

в случае геополимера на золе У (рис. 9 в) поверхность затвердевшего геля значительно более плотная и менее пористая, чем в случае ГП на золе Х (рис. 9 г). Такое отличие микроструктуры поверхностей гелей, коррелирующее с прочностями при сжатии, обусловлено тем, что зола У отобрана «всухую», а зола Х хранилась в золоотвале. Кроме того, необходимо учитывать различия в химическом составе гелей. В частности, согласно приведенным выше результатам (табл. 2), атомное отношение Si/Al в реакционноспособной фазе (СФ) для зол У и Х составляет 2.31 и 2.84 соответственно. Согласно литературным данным (Ge, et al., 2022) снижение отношения Si/Al в геле до определенных пределов способствует росту степени полимеризации алюмосиликатной матрицы и упрочнению ее структуры.

Выводы

Изучены характеристики ГП, полученных на основе 2 кислых зол АТЭЦ. В работе использованы методы рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, измерения удельной поверхности, термogravиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и др. Для повышения реакционной способности зол, отличающихся химическим и минеральным составами, применялась их предварительная МА. Рассмотрено влияние следующих факторов на прочность ГП: способ отбора золы («всухую» – зола У или гидроудалением с хранением в отвале – зола Х), продолжительность МА (до 400 с), вид щелочного агента (раствор NaOH или жидкое стекло), условия твердения (нормальные и с применением ГТО).

Увеличение продолжительности МА в целом приводит к повышению прочности ГП. Оптимальным временем помола выбрано 180 с, так как дальнейшая обработка в мельнице зол дает либо несущественный рост прочности ГП, либо ее снижение. Отмечается тенденция к снижению прочности с увеличением времени МА у ГП, синтезированных с применением высокожелезистой золы Х (25.5 % Fe₂O₃). По-видимому, это связано с пониженным содержанием Si и Al в такой золе и влиянием на микроструктуру ГП значительных количеств гематита и магнетита.

С точки зрения прочности при использовании в качестве щелочного агента раствора NaOH наиболее эффективно применение золы «сухого» отбора. Так, для обоих способов твердения (нормальное и с ГТО), Рсж ГП (180 сут.) на основе золы У ($\tau_{МА}=180$ с) в 3–4 раза выше прочности аналогичных ГП на золе Х, хранившейся в отвале. При использовании жидкого стекла, по сравнению с раствором NaOH, прочность ГП на основе обеих зол заметно повышается, и она менее чувствительна к химическому составу золы и способу ее отбора. Это связано с присутствием в жидком стекле Si в растворенном виде, необходимого для формирования геополимерного геля, что особенно важно для высокожелезистых зол, характеризующихся дефицитом активного Si. В частности, эта тенденция четко прослеживается у ГП на основе золы Х (180 сут.): Рсж образцов при применении жидкого стекла в 4 раза выше (н. тв.) и в 8 раз выше (ГТО), чем при использовании раствора щелочи.

Применение ГТО, по сравнению с нормальным твердением, заметно повышает раннюю Рсж образцов, что особенно заметно для ГП, синтезированных с применением NaOH. Например, Рсж ГП (7 сут) на золе У ($\tau_{МА}=180$ с) при использовании ГТО превышает Рсж ГП, твердеющих при нормальных условиях в 8 раз. Однако с увеличением времени твердения прочности выравниваются, и в ряде случаев прочность ГП нормального твердения превышает таковую с применением ГТО.

Установленные закономерности обеспечат возможность более точного выбора оптимальных составов композиций для щелочеактивируемых материалов на базе зол сжигания угля и прогнозирования физико-механических показателей синтезируемых геополимеров.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMEZ-2025-0059.

Литература

1. Ерошкина Н. А. Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов: монография / Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин. Пенза. Изд-во: ПГУАС. 2014. 128 с.

2. Ерошкина Н. А., Коровкин М. О., Харнаев А. В., Саденко С. М. Свойства бетона на геополимерном вяжущем из золы-уноса // Инженерный вестник Дона. 2023. № 11. 9 с.
3. Ибрагимов Р. А., Королев Е. В. Физико-механические свойства бетона из механоактивированных минеральных компонентов // Промышленное и гражданское строительство. 2023. № 8. С. 49–56.
4. Калинкина Е. В., Кругляк Е. А., Иванова А. Г., Калинин А. М. Синтез геополимеров на основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой золы ТЭЦ и жидкого стекла // Тр. ФНЦ ГИ КНЦ РАН. 2023. № 20. С. 112–120. <https://doi.org/10.31241/FNS.2023.20.012>.
5. Кожухова Н. И., Жерновский И. В., Фомина Е. В. Фазаобразование в геополимерных системах на основе золы-уноса Апатитской ТЭЦ // Строительные материалы. 2015. № 12. С. 85–88.
6. Кругляк Е. А., Калинкина Е. В., Иванова А. Г., Калинин А. М. Композиционные геополимеры на основе золы-уноса, нефелина и раствора гидроксида натрия // Тр. ФИЦ КНЦ РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 253–258. <https://doi.org/10.37614/2949-1215.2025.16.2.043>.
7. Таразанов И. Г., Губанов Д. А. Итоги работы угольной промышленности России за январь–декабрь 2020 года // Уголь. 2020. № 3. С. 54–69. <https://doi.org/10.18796/0041-5790-2020-3-54-69>.
8. Худякова Л. И., Залуцкий А. В., Палеев П. Л. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. Т. 4, № 3. Р. 375–391. <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>.
9. Davidovits J., Izquierdo M., Querol X., Antennuci D., Nugteren H., Butselaar-Orthlieb V., Fernandez-Pereira C., Luna Y. The European Research Project GEOASH: Geopolymer Cement Based on European Coal Fly Ashes // Technical Paper #22, Geopolymer Institute Library (www.geopolymer.org). 2014.
10. Duxson P.; Lukey G. C.; van Deventer J. S. J. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C // J. Mater. Sci. 2007. No. 42. P. 3044–3054. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0535-4>.
11. Duxson P., Provis J. L. Designing precursors for geopolymer cements // J Am Ceram Soc. 2008. V. 91. P. 3864–3869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>.
12. Ge X., Hu X., Shi C. Impact of Micro Characteristics on the Formation of High-Strength Class F Fly Ash-Based Geopolymers Cured at Ambient Conditions // Constr. Build. Mater. 2022. V. 352. 129074. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129074>.
13. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer // Ceramics International. 2011. No. 37. P. 533–541. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.038>.
14. Mazumder E. A., Prasad M. L. V. Performance Enhancement of Fly Ash-Based Self Compacting Geopolymer Concrete Using Pre-Heating Technique // Iranian Journal of Science and Technology-Transactions of Civil Engineering. 2023. V. 47, No. 4. P. 2073–2085. <https://doi.org/10.1007/s40996-023-01046-5>.
15. Mostazid M. I. Acid resistance of geopolymer concrete – literature review, knowledge gaps, and future development // J. Brilliant Eng. 2023. V. 4. id: 4875. <http://dx.doi.org/10.36937/ben.2023.4875>.
16. Nath S.K., Maitra S., Mukherjee S., Kumar S. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers // Constr. Build. Mater. 2016. V. 111. P. 758–765. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.106>.
17. Palomo A. Fernández-Jiménez A. Alkaline activation, procedure for transforming fly ash new materials. Part 1. Applications // Conference – May 9-12. 2011. Denver, USA.
18. Ramujee K. Engineering properties of fly ash based geopolymer concrete // Journal of Structural Engineering. 2018. V. 45, No. 4. P. 385394.
19. Rees C. A., Provis J. L., Lukey G. C., van Deventer J. S. J. In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation // Langmuir. 2007. V. 23. P. 9076–9082. <https://doi.org/10.1021/LA701185G>.
20. Rodríguez E. D.; Bernal S. A.; Provis J. L.; Paya J.; Monzo J. M.; Borrachero M. V. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder // Cem. Concr. Compos. 2013. V. 35. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.025>.
21. Rozek P., Krol M., Mozgawa W. Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers // Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 198. P. 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034>.
22. Silva P. De, Sagoe-Crenstil K., Sirivivatnanon. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂ // Cement and Concrete Research. 2007. V. 37. No. 4. P. 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>.
23. Singh G. V. P. B., Subramaniam K. V. L. Effect of active components on strength development in alkali-activated low calcium fly ash cements // J. Sustain. Cem. Based Mater. 2019. V. 8, No. 1. P. 1–19. <https://doi.org/10.1080/21650373.2018.1520657>.
24. Thaarrini J., Dhivya S. Comparative Study on the Production Cost of Geopolymer and Conventional Concretes // International Journal of Civil Engineering Research. 2016. V. 7, No. 2. P. 117–124.