

УДК 666.9.015.7:666.9.015.8

КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ ЗОЛОШЛАКОЩЕЛОЧНОГО ВЯЖУЩЕГО

канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА; Е.А. РАЗУЕВА
(Полоцкий государственный университет)

Приведены результаты исследований кинетики твердения золошлакощелочного вяжущего на основе измельченных золошлаковых отходов Белорусской ГРЭС. Установлены математические зависимости предела прочности на сжатие золошлакощелочного камня при варьировании в составе вяжущего расхода золошлаковой смеси, расхода и вида щелочного активатора, водозольного отношения. Определены значения концентрации для щелочных активаторов Na_2SiO_3 , KOH , NaOH и интервалы значений водозольного отношения, обеспечивающие достижение максимальных значений предела прочности на сжатие через 24 часа твердения в воздушно-сухих условиях. Определен предел прочности на сжатие золошлакощелочного камня в возрасте 7, 14, 28, 56, 420 суток. Показано, что вид щелочного активатора оказывает существенное влияние на кинетику набора прочности золошлакощелочного камня: золошлакощелочные вяжущие с активаторами твердения Na_2SiO_3 и KOH отличаются интенсивным набором прочности в первые 24 часа твердения при использовании в качестве активатора твердения NaOH . Набор прочности продолжается и в более поздние сроки твердения – до 420 суток.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, активатор твердения, золошлакощелочное вяжущее, кинетика твердения.

Введение. В настоящее время в ГПО «Белэнерго» на местных видах топлива работает 10 теплоэлектростанций: Пинская ТЭЦ; Пружанская ТЭЦ; Лунинецкая ТЭЦ; Мини-ТЭЦ «Барань»; Белорусская ГРЭС; Речицкая мини-ТЭЦ; Жодинская ТЭЦ; Витебская мини-ТЭЦ; Бобруйская ТЭЦ-1; Осиповичская мини-ТЭЦ. В качестве топлива используются: щепка топливная по ТУ ВУ 100145188.003-2014; брикеты топливные на основе торфа – СТБ 1919-2008; лигнин – ТУ РБ 100145188.004-2006; топливо торфо-древесное – ТУ ВУ 600017380.003-2016. Объем золошлаковых отходов, образующихся в течение года, составляет около 13 тыс. тонн и находится на золоотвалах 119,8 тыс. тонн.

Развитие «зеленой» экономики – одно из приоритетных направлений Республики Беларусь, в рамках реализации которого предусматривается снижение негативного воздействия на окружающую среду и улучшение ее качественного состояния. Таким образом, для теплоэлектростанций, работающих на местных видах топлива, переход на «зеленые» материалы и технологии связан с решением вопроса утилизации и переработки золошлаковых отходов.

Активно развивается направление создания ресурсо- и энергосберегающих технологий, основанное на вовлечении золошлаковых отходов теплоэлектростанций в производство бесклинкерных вяжущих [1–6]. Разработан обширный класс бесклинкерных вяжущих с большим техническим, сырьевым, экологическим потенциалом. Существует несколько названий этой группы вяжущих: активированные щелочами цементы; щелочно-активированные вяжущие; щелочные цементы; щелочные вяжущие; геополимеры. Наиболее часто в разработках в качестве сырьевых компонентов используются металлургические и топливные шлаки и золы. Состав и свойства золошлаковых отходов варьируются в зависимости от вида сжигаемого топлива и технологии сжигания, поэтому полученные на их основе щелочные вяжущие отличаются по составу продуктов твердения, структуре и свойствам.

Анализ публикаций [1–6], посвященных геополимерным материалам, показывает, что в качестве сырья для получения геополимерных вяжущих могут использоваться золы-уноса класса F и золы-уноса класса C по ASTM C618. В стандарте ASTM C618 одним из главных различий между золой-уноса класса F и золой-уноса класса C служит нижний предел суммы оксидов ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Нижний предел ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) для золы-уноса класса F равен 70%, а для золы-уноса класса C – 50%. Соответственно зола-уноса класса F обычно имеет содержание оксида кальция около 15 вес.% или ниже, в то время как зола-уноса класса C обычно имеет более высокое содержание оксида кальция – выше 15%. По содержанию оксида кальция зола-уноса класса F может дополнительно подразделяться на «низкокальциевую летучую золу класса F» и на «высококальциевую летучую золу класса F». Если зола-уноса является высококальциевой золой класса F, содержание CaO в золе составляет от 8 до 15 вес.%. Если зола-уноса – низкокальциевая зола класса F, содержание CaO находится в пределах от 1 до 8 вес.%.

Химический состав золошлаковых отходов Белорусских теплоэлектростанций варьируется от низко- до высококальциевых зол класса F и зол класса C по ASTM C618. В данной работе в качестве сырьевого компонента щелочного вяжущего рассмотрены золошлаковые отходы Белорусской ГРЭС (г. п. Ореховск Витебская область). Усредненный химический состав золошлаковой смеси (мас.%) по ГОСТ 10538-87 представлен в таблице 1.

Таблица 1. – Химический состав золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС (мас.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	ппп
87,62	4,39	1,08	3,08	0,55	0,61	1,79	0,24	0,19	< 0,10	0,07

Сумма оксидов (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃) составляет 93,09 мас.%; содержание оксида кальция – 3,08 масс.%, что позволяет отнести золошлаковую смесь к низкокальциевой класса F по ASTM C618.

Ранее проведенные исследования [7] показали, что на процесс формирования прочности щелочного вяжущего, представляющего собой двухкомпонентную систему из зольной составляющей золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС и щелочного активатора гидроксида натрия, влияет дисперсность минеральной составляющей золы, температура и режим твердения. При увеличении удельной поверхности с 149 до 904 м²/кг прочность на сжатие золощелочного камня увеличивалась с 4 до 20 МПа. Установлено, что максимальное значение прочности золощелочного камня, равное 20 МПа, достигнуто после выдержки образцов в течение 24 часов в нормально-влажностных условиях и последующей температурной обработки – сушки при 60 °С в течение 24 часов. Однако твердение в последующие 28 суток привело к снижению прочности в 1,4 раза. Установленный факт снижения прочности золощелочного камня при последующем твердении в воздушно-сухих условиях в течение 28 суток указывает на необходимость изучения кинетики набора прочности в сроки твердения более 360 дней в зависимости от составов композиции, отличающихся дисперсностью золошлаковой смеси и видом щелочного активатора. Данные исследования направлены на подбор состава двухкомпонентной системы, которая обеспечит сохранение конечной прочности золощелочного вяжущего при эксплуатации изделий на его основе.

Материалы и методы исследований. Для проведения эксперимента использовалась золошлаковая смесь двух видов: *необработанная*, просеянная через сито с ячейкой 5 мм, и *механически активированная*. Механическую активацию золошлаковой смеси проводили путем измельчения в течение 60 минут в шаровой мельнице, мелющими телами в которой являлись шары различного диаметра.

Морфология необработанной золошлаковой смеси и золошлаковой смеси, измельченной в течение 60 минут, представлена на рисунке 1. Необработанная золошлаковая смесь содержит спекшиеся стекловидные алюмосиликатные микросферы с гладкой поверхностью размером от 20 до 60 мкм, частицы округлой неправильной формы размером более 100 мкм и кристаллы в виде пластин (рисунок 1, а). После измельчения золошлаковая смесь приобретает более однородный фракционный состав, представленный частицами неправильной формы размером менее 25 мкм (рисунок 1, б).

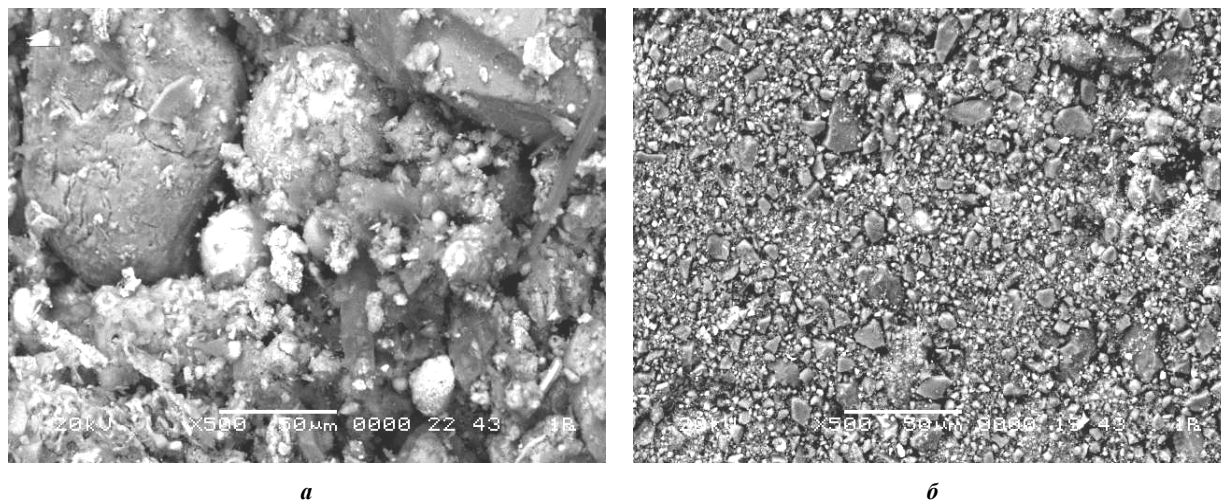


Рисунок 1. – Морфология необработанной золошлаковой смеси (а) и золошлаковой смеси, измельченной в течение 60 мин (б) ×500

Удельную поверхность золошлаковой смеси определяли на приборе NOVA2200. Определение удельной поверхности основано на методе БЭТ и включает две стадии: *оценку* по изотерме адсорбции емкости монослоя и *расчет* удельной поверхности с использованием молекулярной площади газа.

Удельная поверхность необработанной золошлаковой смеси составила 149 м²/кг, механоактивированной – 200 м²/кг.

Насыпная плотность золошлаковой смеси, плотность зерен определены по ГОСТ 9758 и составили 990 и 2100 кг/м³ соответственно. Влажность (2%) определена по ГОСТ 8735.

В качестве активаторов твердения использовались:

- гидроксид натрия (NaOH) по СТО 00203275-206-2007;
- безводный метасиликат натрия (Na_2SiO_3) по ТУ 2145-001-52257004-2002;
- гидроксид калия (KOH) по ТУ 2132-025-52257004-2015.

Золошлакощелочное вяжущее получали путем смешивания механоактивированной золошлаковой смеси со щелочным активатором и водой в течение 10...25 минут. Из полученной пластичной массы формовали образцы кубиков с размером ребра 20 мм. Образцы без предварительной выдержки помещали в сушильный шкаф SNOL, где они твердели в течение 24 часов при температуре 80 °С. Предел прочности на сжатие определяли через 24 часа, а также в возрасте 7, 14, 28, 56, 420 суток нормально-влажностного твердения.

Исследования проводились в два этапа. На *первом этапе* проводилась оптимизация концентрации щелочного активатора и водозольного отношения с применением математического планирования эксперимента. В качестве результативного фактора рассматривался предел прочности на сжатие золошлакощелочного камня ($R_{сж}$). Планирование эксперимента проводилось с применением компьютерной программы «PlanExp B-D13», разработанной в среде программирования Microsoft Visual Basic 6.0. Программа ориентирована на работу с трехфакторным планом эксперимента B-D13, который позволяет получать нелинейные квадратичные модели и предусматривает проведение 10 опытов по 3 параллельных испытания в каждом. В качестве варьируемых факторов рассматривались: расход золошлаковой смеси в составе золошлакощелочного вяжущего (x_1); расход щелочного активатора (x_2); водозольное отношение (x_3).

При проведении эксперимента получены 10 отличающихся концентрацией щелочного активатора и водозольным отношением составов золошлакощелочного вяжущего, для которых был определен предел прочности на сжатие золошлакощелочного камня в возрасте 24 часов (таблица 2).

Таблица 2. – Предел прочности на сжатие золошлакощелочного камня в зависимости от вида и концентрации щелочного активатора

Номер опыта	Концентрация щелочного активатора, %	Водозольное отношение В/З	Предел прочности на сжатие $R_{сж}$, МПа, через 24 часа твердения в воздушно-сухих условиях при использовании щелочного активатора		
			NaOH	Na_2SiO_3	KOH
1	47	0,168	1,2	5,54	5,2
2	35	0,168	2,0	2,99	3,4
3	65	0,168	0,0	11,73	0,0
4	30	0,35	1,6	15,13	2,6
5	47	0,276	0,0	11,99	1,0
6	28	0,276	4,9	15,95	7,2
7	51	0,168	0,0	3,41	2,1
8	42	0,35	0,0	13,18	0,0
9	26	0,35	1,9	13,41	4,6
10	45	0,233	0,0	15,80	2,2

По результатам планирования эксперимента получены адекватные математические модели предела прочности на сжатие золошлакощелочного камня.

Математические модели имеют следующий вид:

- при использовании в качестве щелочного активатора гидроксида натрия (NaOH)

$$R_{сж} = 2,5 - 1,292 \cdot x_2 + 0,306 \cdot x_3 - 1,201 \cdot x_1^2 + 0,855 \cdot x_2^2 - 1,133 \cdot x_3^2 - 0,783 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,518 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,409 \cdot x_2 \cdot x_3; \quad (1)$$

- при использовании в качестве щелочного активатора метасиликата натрия (Na_2SiO_3)

$$R_{сж} = 10,98 + 0,969 \cdot x_2 + 3,763 \cdot x_3 + 0,697 \cdot x_1^2 + 4,286 \cdot x_2^2 - 4,398 \cdot x_3^2 + 1,262 \cdot x_1 \cdot x_3 - 2,472 \cdot x_2 \cdot x_3; \quad (2)$$

- при использовании в качестве щелочного активатора гидроксида калия (KOH)

$$R_{сж} = 4,095 + 1,003 \cdot x_1 - 2,292 \cdot x_2 - 1,252 \cdot x_1^2 + 0,7 \cdot x_2^2 - 1,423 \cdot x_3^2 + 0,434 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,472 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,155 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (3)$$

По полученным полиномиальным математическим моделям построены трехмерные диаграммы (поверхности), представленные на рисунках 2–4.

Согласно представленным диаграммам при использовании в качестве активатора гидроксида натрия (NaOH) экстремум функции отклика составляет $R_{сж} = 4,988$ МПа при концентрации щелочного активатора в интервале 26...35% и водозольном отношении в интервале 0,214...0,305. При использовании в качестве активатора метасиликата натрия (Na_2SiO_3) максимальное значение предела прочности

на сжатие составляет $R_{сж} = 15,622$ МПа при концентрации щелочного активатора в интервале 26...37% и водозольном отношении в интервале 0,22...0,3. Экстремум функции отклика составляет $R_{сж} = 7,197$ МПа при использовании в качестве активатора гидроксида калия (KOH) при концентрации щелочного активатора в интервале 27...36% и водозольном отношении в интервале 0,214...0,282.

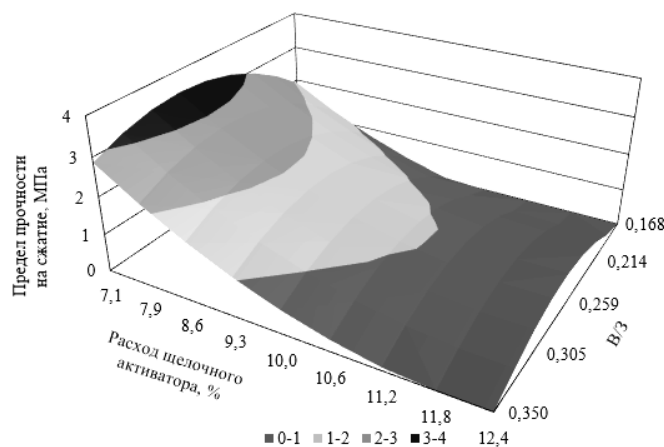


Рисунок 2. – Диаграмма предела прочности на сжатие золошлакощелочного камня при использовании в качестве активатора гидроксида натрия при $x_1 = 1 = \text{const}$

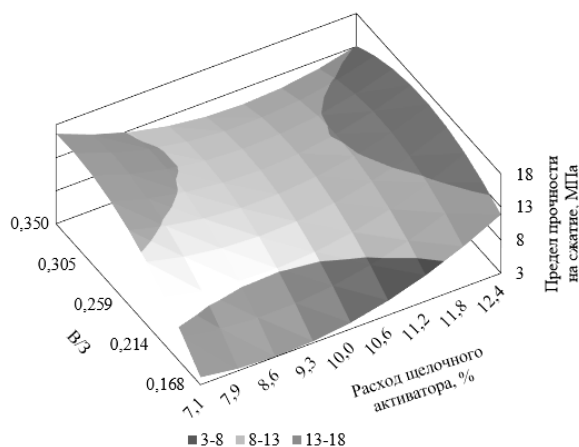


Рисунок 3. – Диаграмма предела прочности на сжатие золошлакощелочного камня при использовании в качестве активатора безводного метасиликата натрия при $x_1 = 1 = \text{const}$

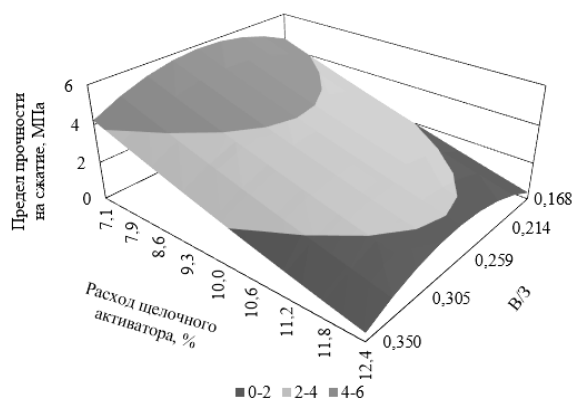


Рисунок 4. – Диаграмма предела прочности на сжатие золошлакощелочного камня при использовании в качестве активатора гидроксида калия при $x_1 = 1 = \text{const}$

Результаты расчетов предела прочности на сжатие золошлакощелочного вяжущего, полученные по математическим моделям, были экспериментально проверены при концентрации 28% и водозольном отношении 0,276, которые являются оптимальными для применяемых щелочных активаторов.

На *втором этапе* исследовалась кинетика твердения золошлакощелочного камня в возрасте 7, 14, 28, 56, 420 суток. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. – Кинетика твердения золошлакощелочного камня

Вид щелочного активатора	Концентрация, %	Предел прочности на сжатие, МПа, в возрасте, суток					
		1	7	14	28	56	420
NaOH	28	4,7	5,3	5,8	6,0	7,1	12,2
Na ₂ SiO ₃		21,7	21,7	21,7	23,8	24,7	33
KOH		9,0	9,0	8,9	9,0	9,1	10,7

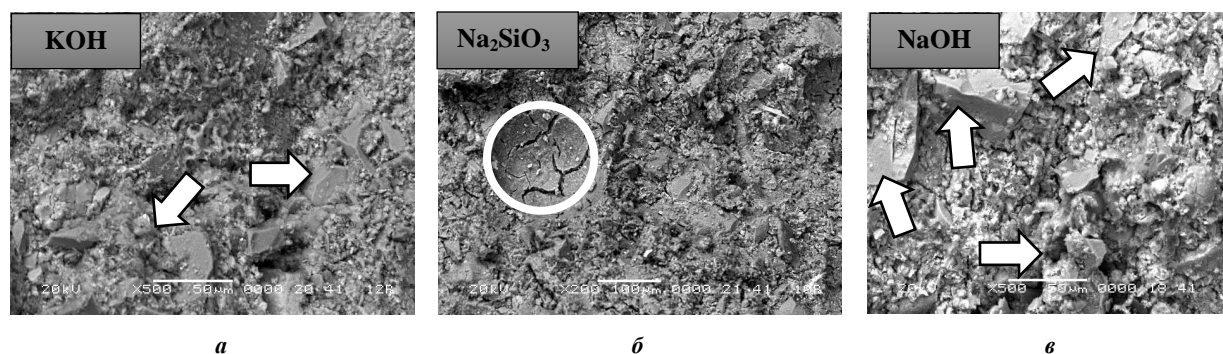
Исследования вяжущего, полученного на основе измельченных золошлаковых отходов Белорусской ГРЭС, для активации которых использовались NaOH, Na₂SiO₃, KOH, показали, что предел прочности на сжатие золошлакощелочного камня в зависимости от вида щелочного активатора на 28 сутки нормально-влажностного твердения может находиться в интервале от 6 до 24 МПа. Предел прочности

на сжатие золошлакощелочного камня при использовании в качестве активатора гидроксида калия KOH составляет 9 МПа через 24 часа и продолжает незначительно расти, увеличиваясь к 420 суткам на 18,9% до значения 10,7 МПа. При использовании в качестве активатора метасиликата натрия Na_2SiO_3 золошлакощелочной камень набирает через 24 часа 91,2% от значения предела прочности на сжатие в возрасте 28 суток; прочность продолжает активно расти и на 420 сутки твердения увеличивается на 38,7%. При использовании в качестве активатора гидроксида натрия NaOH золошлакощелочной камень набирает через 24 часа 78% от 28-суточной прочности, а на 420 сутки увеличивается в 2 раза по сравнению с пределом прочности на сжатие в возрасте 28 суток.

Таким образом, все составы золошлакощелочного вяжущего обеспечивают длительный набор прочности на сжатие золошлакощелочного камня без снижения значений, достигнутых к 28 суткам при твердении в нормально-влажностных условиях.

Об эффективности щелочных активаторов Na_2SiO_3 , KOH можно судить по значениям прочности на сжатие через 24 часа при твердении в воздушно-сухих условиях при температуре 80 °С, которая соответственно составила 91,2 и 100 % от значений прочности на сжатие в возрасте 28 суток. Более медленно золошлаковые отходы гидратируются в присутствии NaOH, набирая через 24 часа 78,3% от значений прочности на сжатие в возрасте 28 суток.

Микроструктура золошлакощелочного камня в возрасте 28 суток с различными активаторами показана на рисунке 5.



a, в – увеличение $\times 500$; *б* – увеличение $\times 200$

Рисунок 5. – Микроструктура золошлакощелочного камня в возрасте 28 суток с различными активаторами

Исследования микроструктуры золошлакощелочного камня в возрасте 28 суток показали:

- золошлакощелочной камень при использовании в качестве щелочного активатора Na_2SiO_3 характеризуется монолитной структурой (рисунок 5, б);

- микроструктура золошлакощелочного камня со щелочными активаторами KOH и NaOH содержит зерна непрореагировавших частиц золошлаковой смеси, которые указаны стрелками на рисунке 5 а, в.

При этом микроструктура образца со щелочным активатором NaOH характеризуется как более рыхлая, неоднородная, что подтверждают полученные данные по пределу прочности на сжатие с самым низким значением из рассматриваемых составов и продолжающимся активным набором прочности в более поздние сроки твердения.

На рисунке 5, б в микроструктуре золошлакощелочного камня видна микротрещина, наличие которой, возможно, связано с подготовкой образца к микрофотографии или с усадочными деформациями.

Заключение. С применением математического планирования эксперимента установлены интервалы значений концентрации щелочного активатора и водозольного отношения, обеспечивающие достижение максимальных значений предела прочности на сжатие. Обобщение полученных результатов показало, что для используемых в эксперименте щелочных активаторов (Na_2SiO_3 , KOH, NaOH) концентрация должна находиться в интервале значений от 27 до 35%, при этом водозольное отношение должно составлять от 0,22 до 0,28.

Экспериментально установлено, что при одинаковом режиме твердения вид щелочного активатора оказывает существенное влияние на кинетику набора прочности золошлакощелочным камнем. Использование в качестве активаторов твердения метасиликата натрия (Na_2SiO_3) и гидроксида калия (KOH) обеспечивает интенсивный набор прочности в первые 24 часа твердения в воздушно-сухих условиях при температуре 80 °С, достигая значений 21,7 и 9,0 МПа соответственно. Процесс гидратации золошлакощелочного вяжущего с метасиликатом натрия (Na_2SiO_3) продолжается и после 28 суток последующего твердения в нормально-влажностных условиях в отличие от золошлакощелочного вяжущего

с гидроксидом калия (KOH), показатели предела прочности на сжатие которого не изменились в более поздние сроки твердения.

Кинетика набора прочности золошлакощелочного вяжущего с гидроксидом натрия (NaOH) отличается замедленным набором прочности в ранний период твердения и последующим длительным набором прочности в более поздние сроки.

Так, через 24 часа твердения в воздушно-сухих условиях при температуре 80 °С предел прочности на сжатие золошлакощелочного камня с гидроксидом натрия составил 4,7 МПа, через 28 суток последующего твердения в нормально-влажностных условиях – 6,0 МПа, через 420 суток – 12,2 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ерошкина, Н.А. Использование золы ТЭС в технологии геополимерных строительных материалов [Электронный ресурс] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, И.В. Коровченко // Молодой ученый. – 2015. – № 7. – С. 117–120. – Режим доступа: <https://moluch.ru/archive/87/17049/>. – Дата доступа: 08.09.2019.
2. Корнеев, В.И. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности / В.И. Корнеев, А.С. Брыков // Цемент и его применение. – 2010. – март-апрель. – С. 51–55.
3. Ерошкина, Н.А. Принципы выбора сырьевых компонентов в технологии получения геополимеров на основе золы-уноса / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, М.Ю. Чамурлиев // Теория. Практика. Инновации. – 2017. – № 5(17). – С. 7–16.
4. Davidovits J. Geopolymerchemistryandapplications [Электронный ресурс]/ J. Davidovits. – 3rd ed. – 2011. – Режим доступа: https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/geopolymer-book-chapter1.pdf. – Дата доступа: 05.09.2019.
5. Incorporation of cement bypassflue dust infly ash and blastfurnace slag-based geopolymer / E. Mohamed Sultana [et al.] // Case Studiesin Construction Materials. – 2018. – № 8. – P. 315–322.
6. Ерошкина, Н.А. Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза : ПГУАС, 2014. – 128 с.
7. Разуева, Е.А. Щелочная реакционная способность механоактивированной золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС / Е.А. Разуева, Л.М. Парфенова // Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров : сб. науч. ст. XXI Междунар. науч.-метод. семинара, Брест, 25–26 окт. 2018 г. / Брест. гос. техн. ун-т ; редкол.: Н.Н. Шалобыта [и др.]. – Брест : БрГТУ, 2018. – Ч. 2 – С. 80–83.

Поступила 03.12.2019

HARDENINGKINETICS OF ALKALI ACTIVATED ASH AND SLAG BINDER

L. PARFENOVA, K. RAZUEVA

The article presents the research results of the hardening kinetics of alkali activated ash and slag binder based on grinded ash and slag waste of the Belarusian State District Power Station. Mathematical dependences of the compressive strength of ash and slag stone have been established by variation in the composition of the binder flow of the ash and slag mixture, the flow and type of alkaline activator, and the water-ash ratio. The concentration values of alkaline activators Na_2SiO_3 , KOH, NaOH and the intervals of the water-ash ratio, which deliver of the maximum values of the compressive strength after 24 hours of hardening in air-dry conditions, are determined. The compressive strength of ash and slag stone at 7, 14, 28, 56, 420 days was pronounced. It is shown that the type of alkaline activator has a significant effect on the kinetics of the curing of ash and slag stone. Alkali activated ash and slag binder with Na_2SiO_3 and KOH are characterized by an intensive set of strength in the first 24 hours of hardening; when NaOH is used as a hardening activator, curing continues in the later hardening periods up to 420 days.

Keywords: ash and slag waste, hardening activator, ash and slag binder, hardening kinetics.