

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭК

В настоящее время одним из эффективных с экономической и экологической точки зрения способов масштабной утилизации минеральных отходов промышленности является производство строительных материалов на их основе. Если отходы металлургической промышленности находят широкое применение в производстве традиционных вяжущих материалов, то золошлаковые отходы (ЗШО) топливно-энергетического комплекса (ТЭК) в большинстве своем не востребованы, вследствие крайне низкой гидравлической активности. Перспективным подходом к утилизации золошлаковых отходов является разработка щелочеактивированных материалов на их основе. В процессе щелочной активации алюмосиликатного сырья, к которому относятся и золошлаковые отходы ТЭК, образуется аморфный алюмосиликатный щелочесодержащий гель состава $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, на основе которого могут кристаллизоваться цеолитоподобные фазы, обеспечивающие повышенные физико-механические свойства и химическую устойчивость такого рода материалов [1].

Определяющим условием протекания процессов синтеза в щелочеактивированных материалах является наличие сильнощелочной среды, которая обеспечивается наличием сильных щелочей (NaOH, раствор силиката натрия и т.д.). Вследствие разнообразия химического, фазового и гранулометрического составов ЗШО ТЭК с целью сохранения/достижения высоких прочностных характеристик при их переработке требуется индивидуальный подход к выбору вида и концентрации щелочного активатора, модифицирующих добавок, а также, условий отверждения [2].

Целью данной работы является исследование влияния вида щелочного активатора и условий отверждения на кинетику щелочной активации выбранных золошлаковых отходов ТЭК, а также на физико-механические и структурные характеристики композиций на их основе для разработки ресурсоэффективных материалов строительного назначения на их основе.

Исследования проводили по следующим направлениям: 1) исследование особенностей щелочной активации в зависимости от вида отхода: зола и шлак ТЭЦ; 2) изучение влияния вида и pH щелочного активатора (раствор NaOH, натриевое жидкое стекло) на структуру и свойства композиций на основе щелочеактивированных ЗШО; 3) определение влияния условий отверждения (температура, влажность, время) на структуру и свойства композиций на основе щелочеактивированных ЗШО.

На основании результатов предварительной аттестации зол и шлаков топливно-энергетического комплекса в качестве объектов исследования для исследования процессов щелочной активации отобраны наиболее перспективные с учетом природы, физико-химических свойств, экологических и экономических аспектов: зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область).

Синтез образцов производили путем прессования предварительно смешанных щелочеактивированных смесей на основе отходов (шлак предварительно измельчали до $S_{уд}=400-500$ кг/м², золу просеивали через сито 100 мкм) с последующим отверждением образцов при различных температурно-влажностных условиях. В качестве щелочного активатора использовали растворы натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 3; 2; 1 и 12 М раствор NaOH. Силикатный модуль снижали путем добавления NaOH к раствору коммерческого жидкого стекла с силикатным модулем 3. Плотность жидкого стекла варьировали от 1300 до 1500 кг/м³ с шагом 100 кг/м³ путем выпаривания исходного плотностью 1300 кг/м³.

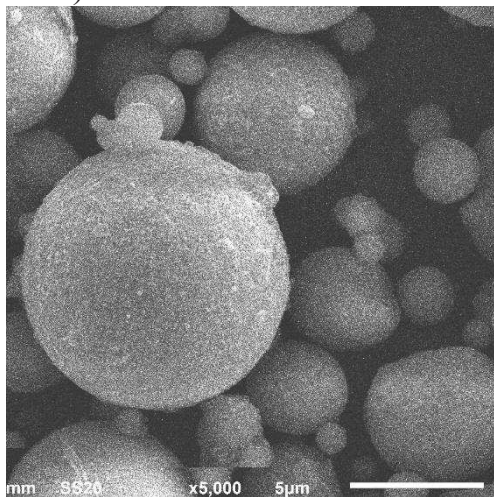
В работе исследовали физико-механические свойства композиций на основе золы и шлака ТЭК и процессы фазообразования при твердении, поскольку эксплуатационные свойства в наибольшей степени определяются именно видом и природой образующихся фаз, их количественным соотношением, наличием и объемом пор и других элементов структуры.

В ходе эксперимента определили, что перспективным видом активатора для золы ТЭЦ-22 является жидкое стекло с модулем $M=1$, поскольку удалось синтезировать бездефектные образцы и измерить их свойства: прочность на сжатие — 15 МПа, прочность на изгиб — 6 МПа, открытая пористость — 24%, водопоглощение — 15%, плотность — 1830 кг/м³ и водостойкость $K_{разм}=1$. Образцы на основе золы ТЭЦ-22, активированные жидким стеклом с модулями $M=2$ и $M=3$, а также раствором NaOH, либо растрескались, либо теряли целостность при прикладывании минимальной нагрузки.

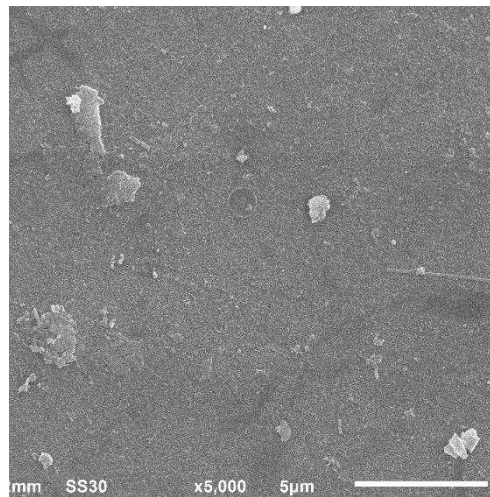
Для образцов на основе шлака Черепетской ГРЭС перспективный результат по сравнению с другими исследуемыми активаторами был достигнут при активации отхода жидким стеклом с модулем $M=2$. Образцы в серии демонстрируют наиболее низкие значения водопоглощения – 12% и пористости – 22% в совокупности с повышенной плотностью (2040 кг/м^3), прочностью (19 МПа) и водостойкостью ($K_{\text{разм}}=1$).

С целью выявления влияния влажности на отверждение щелочеактивированных отходов образцы на основе золы и шлака, активированные жидким стеклом с модулем $M=1$, отверждали в следующих условиях: 1) тепловлажностная обработка ($t=90 \text{ }^\circ\text{C}$; влажность $> 60 \%$; время выдержки – 6 ч.); 2) сушка ($t=90 \text{ }^\circ\text{C}$; влажность $< 5 \%$; время выдержки – 6 ч.). В результате испытаний выявили, что при получении щелочеактивированного материала на основе золы ТЭЦ-22 в условиях сушки достигаются повышенные значения свойств по сравнению с ТВО: пористость снизилась на 6%, водопоглощение - на 5%; плотность повысилась с 1830 кг/м^3 до 1910 кг/м^3 . В случае щелочной активации шлака Черепетской ГРЭС в условиях сушки свойства материала улучшились: открытая пористость снизилась на 4 %, водопоглощение на 5%, плотность повысилась с 1970 до 2100 кг/м^3 , прочность при сжатии повысилась в два раза (с 19 до 40 МПа).

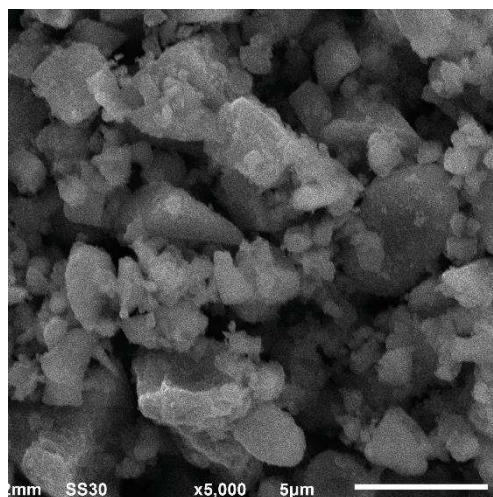
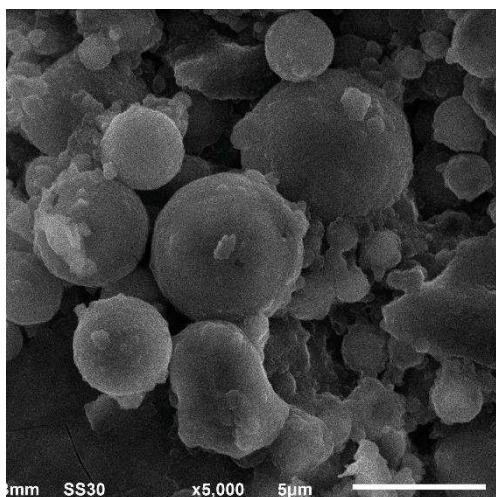
Исследование микроструктуры щелочеактивированных композиций, полученных в условиях тепловлажностной обработки, проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис.1).



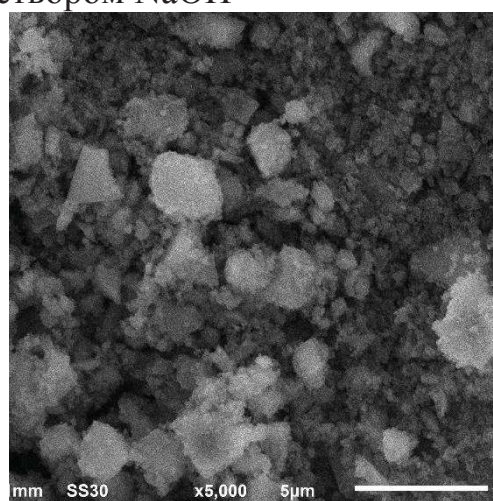
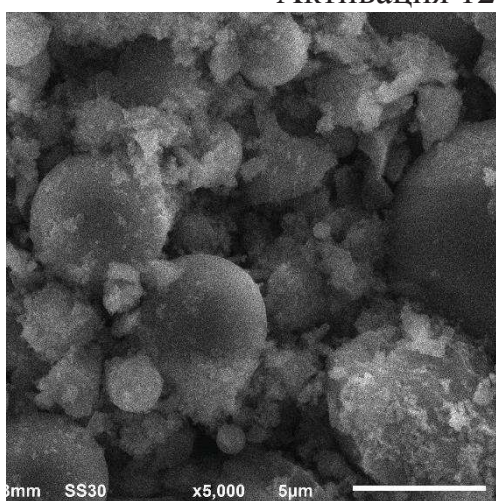
Зола из золошлакотвала ТЭЦ-22



Шлак Черепетской ГРЭС



Активация 12M раствором NaOH



Активация раствором натриевого жидкого стекла (M=1)

Результаты СЭМ демонстрируют значительное влияние вида активатора на морфологию синтезированных композиций. Продукты реакций щелочной активации присутствуют на поверхности частиц золы и шлака во всех случаях, однако наиболее отчетливо присутствие гелевой фазы наблюдаются в случае активации отходов раствором одномодульного натриевого жидкого стекла. Исследование микроструктуры щелочеактивированного доменного шлака проводили методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Однако, фазовый состав продуктов щелочной активации по результатам рентгенофазового анализа точно идентифицировать не удалось вследствие низкой степени их закристаллизованности. Отсутствие дифракционных максимумов, соответствующих цеолитоподобным кристаллам, типичным для щелочеактивированных алюмосиликатных систем, может свидетельствовать о медленной скорости кристаллизации образующейся гелевой фазы.

Таким образом, в ходе работы изучено влияние вида и рН активатора (р-р 12М NaOH, жидкое стекло с силикатным модулем 1÷3) на процесс щелочной активации золы и шлака ТЭК алюмосиликатного состава. Выявлено, что повышение рН активатора способствует более глубокой активации отходов, однако образующиеся продукты реакции не во всех случаях способствуют повышению свойств материалов. Установлено, что шлак Черепетской ГРЭС проявляет большую активность по сравнению с золой ТЭЦ-22, что может объясняться различиями в фазовом составе и дополнительной механоактивацией шлака в процессе его измельчения.

При использовании натриевого жидкого стекла повышение рН активатора, достигаемое снижением силикатного модуля от 3 до 1, способствует формированию более плотной и прочной структуры: в случае шлака Черепетской ГРЭС прочность на сжатие увеличивается более, чем в три раза: с 6 до 19 МПа, а средняя плотность возрастает с 2040 до 2100 кг/м³. В случае щелочной активации шлака Черепетской ГРЭС раствором 12М NaOH наблюдается снижение прочности (до 15 МПа) и водостойкости ($K_{разм}=0,7$) образцов, по сравнению с образцами, активированными одномодульным жидким стеклом, что, вероятно, связано с повышенным содержанием водорастворимых карбонатов натрия, разупрочняющих структуру.

Установлено, что вид активатора и условия отверждения образцов оказывают определяющее влияние на свойства, структуру и механизм отверждения композиций на основе топливных зол и шлаков. В качестве перспективного щелочного активатора рекомендован раствор жидкого стекла с силикатным модулем $M=1$. В качестве рекомендуемых условий отверждения выбрана сушка при 95 °С, поскольку в этих условиях получена прочность на сжатие 40 МПа, что в два раза выше прочности образцов, отвержденных в условиях тепловлажностной обработки при той же температуре.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2019.

Список литературы

1. Provis J.L., van Deventer J.S.J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials // Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 5th ed. Elsevier Ltd., 2019. 779–805 p.
2. Shi C., Qu B., Provis J.L. Recent progress in low-carbon binders // Cem. Concr. Res. 2019. Vol. 122, № April. P. 227–250.