

Раздел третий
ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ

3.5. Направления применения золошлаков энергетических углей

3.5.1. Кондиционирование золошлаков энергетики в России

3.5.1.3. Высокопрочные строительные растворы, не содержащие портландцемента

С. Айдын, Б. Барадан — Университет Докуз Эйлюль, Измир, Турция

АННОТАЦИЯ

Целью данного исследования является производство вяжущих из летучей золы без портландцемента. Летучая зола класса С была активирована NaOH при различных молярных соотношениях и помещена в различные условия (стандартная, паровая и автоклавная обработка). Произведено сравнение параметров прочности на изгиб и на сжатие смесей из традиционных цементных растворов из портландцемента. На втором этапе данного исследования были улучшены механические свойства вяжущих из летучей золы с помощью молотых кремнезема и гранулированного доменного шлака. Результаты испытаний показали, что невысокий показатель быстро схватывания геополимеров из летучей золы может быть улучшен при добавлении шлаков, и высокопрочные геополимерные растворы могут быть получены путем автоклавной обработки. Введение в летучую золу 50% гранулированного доменного шлака и 10% молотого кремнезема значительно позволяет улучшить механические свойства автоклавных растворов. Усадка при высыхании и набухание геополимерных растворов происходили так же, как и в случае с растворами из портландцемента. Оба метода паровой обработки были эффективными в отношении уменьшения усадки при высыхании и набухании геополимерных растворов.

Ключевые слова: геополимер, летучая зола, молотый доменный шлак, молотый кремнезем, тепловая обработка, механические свойства, стабильность размеров.

1. ВВЕДЕНИЕ

Геополимеры можно классифицировать, как новый класс синтетических алюмосиликатных материалов, которые образуются в результате реакции между алюмосиликатами и окислами в щелочной среде [1]. Различные алюмосиликатные твердые вещества природного и промышленного происхождения используются для синтеза геополимеров. В последнее время наблюдается тенденция роста использования летучей золы при производстве геополимеров в связи с их доступностью, годностью к обработке и увеличением срока службы конечного продукта [2]. Щелочная активация летучей золы является специальной процедурой, при которой порошок серого цвета (летучая зола) смешивается с определенными щелочными активаторами, и затем смесь отверждается при определенной температуре для производства твердых материалов. Стекловидные составляющие летучей золы превращаются в хорошо уплотненный цемент. Основным продуктом реакции, образующимся при щелочной активации летучей золы, является аморфный алюмосиликатный гель [3, 4]. Этот продукт также рассматривается как предшественник цеолита [5]. Этот новый тип цемента можно использовать, особенно, при производстве сборного железобетона, поскольку при термической обработке он достигает величины прочности на сжатие 50 -

60 МПа в течение короткого периода [6]. Таким образом, можно сократить этапы формовки и хранения, следовательно, повысить производительность завода. Кроме того, эти материалы, которые очень хорошо прилипают к арматурной стали, имеют многоэтапную стабильность, огнестойкость и долговечность в агрессивных средах. Наконец, они могут быть конкурентоспособными по цене по сравнению с материалами из портландцемента [7]. Благодаря легкой, энергоэффективной, экологичной обработке и отличным механическим свойствам, геополимеры являются быстро развивающимися материалами, которые можно использовать для целого ряда строительных материалов, огнестойких керамических материалов, композитов; они также обеспечивают матрицу, подходящую для стабилизации токсичных отходов [2].

Процесс активации летучей золы позволяет получить материал с аналогичными цементирующими свойствами, что и обычный портландцемент. Кроме того, в результате этого процесса появляются значительные экономические и экологические преимущества по сравнению с традиционным производством портландцемента. Выбросы CO₂ в атмосферу уменьшаются, энергопотребление также снижается, теряется необходимость разрушения природных карьеров и т.д. [8]. Лимитирующим фактором, препятствующим использованию летучей золы в геополимерах, является ее низкая реактивность. Низкая реактивность летучей золы приводит к медленному схватыванию и развитию быстрого твердения [2].

В настоящей работе приведены механические свойства геополимерных растворов из летучей золы типа С при различных условиях отверждения. Главной целью данного исследования является разработка высокопрочных геополимеров из летучей золы путем включения гранулированного доменного шлака и молотого кремнезема.

2. МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Химические составы летучей золы типа С, гранулированного доменного шлака и молотого кремнезема, используемые в данном исследовании, представлены в табл.1. Летучая зола и доменный шлак были соответственно доставлены с ТЭС Сомы и металлургического завода Эрегли, Турция. Удельная поверхность летучей золы и доменного шлака по Блэйну составила 390 и 485 м²/кг, соответственно. Удельная поверхность промышленного молотого кремнезема составляет 20000 м²/кг (метод адсорбции азота).

Портландцемент (СЕМ I 42.5N) с тониной помола по Блэйну 368 м²/кг был использован в качестве эталонного вяжущего. Химический состав портландцемента также представлен в табл.1.

Таблица 1. Химический состав летучей золы, молотого доменного шлака и молотого кремнезема

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CaO _{своб}
Летучая зола	42.14	4.64	19.38	26.96	1.78	--	1.13	2.43	1.54
Молотый доменный шлак	35.71	0.80	14.52	32.13	9.39	--	--	--	--
Молотый кремнезем	92.26	1.97	0.89	0.49	0.96	0.42	1.31	0.33	--
Портланд-цемент	19.55	2.11	5.91	63.31	1.11	0.19	0.79	2.42	1.37

Дробленый известняковый песок (0-4 мм) использовался в качестве наполнителя во всех образцах растворов. В качестве щелочного раствора в этом исследовании использовался гидроксид натрия в виде хлопьев (98%-ный NaOH). Активирующий раствор был использован в смесях в холодном состоянии.

Пять растворов из летучей золы, активированной щелочью и контрольный раствор из портландцемента были изготовлены на основании предыдущих исследований. На первом этапе этого исследования было изучено влияние молярных соотношений NaOH на механические свойства геополимеров из летучей золы с использованием 4, 5 и 6-мольных NaOH растворов. На втором этапе летучая зола была замещена 50 % гранулированного доменного шлака и 10 % молотого кремнезема, и было определено влияние этих минеральных примесей на механические свойства и стабильность размеров. В этих тестах применялся 5-мольный раствор NaOH. Отношение наполнителей к вяжущим, равное 2,75 и отношение раствора к вяжущим, равное 0,60, оставались постоянными для всех геополимерных смесей. Соотношение воды к цементу для растворов из портландцемента составляло 0,45. Во всех опытных партиях для перемешивания был использован механический миксер с электроприводом,

что соответствовало требованиям ASTM C305 [9]. Первоначально вяжущее и наполнитель перемешивались в сухом состоянии в течение минуты, а затем активирующий раствор постепенно добавлялся при постоянном перемешивании, которое продолжалось около 3 минут. Свежие смеси были вылиты в стальные формы и хранились во влажной камере при температуре 20 °С и относительной влажности 90 %. Одна группа образцов хранилась во влажной камере в течение 4 часов перед паровой обработкой, проводившейся при температуре 70 °С в течение 6 часов. После паровой обработки образцы были извлечены из формы. Другая группа образцов содержалась во влажной камере в течение 24 часов. После извлечения из формы образцы помещались в автоклав при температуре 210 °С и давлении 2,0 МПа в течение 6 часов. Образцы, которые подвергались термической обработке, хранились в лаборатории с целью охлаждения после завершения периодов их обработки. Циклы термической обработки показаны на рис. 1. Остальные образцы обрабатывались в стандартных условиях (хранение в воде при температуре ~ 20 °С) до завершения периодов испытания.

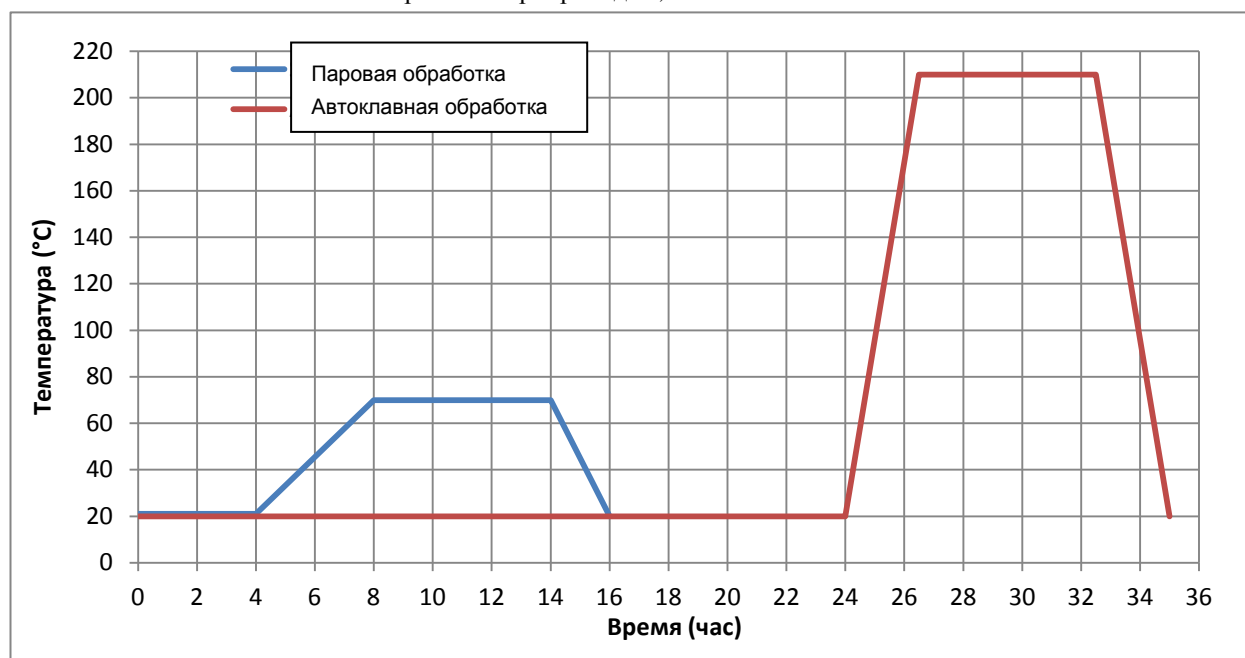


Рис. 1. Циклы термической обработки

Три призматических образца (40x40x160 мм) каждой смеси были подвергнуты испытанию на прочность на изгиб в соответствии с ASTM C348 [10]. Образцы были взяты из средней части балки; расстояние между простыми опорами составляло 120 мм. Испытания на прочность на сжатие проводились после испытаний на изгиб на двух сломанных частях балки слева от места испытания на изгиб в соответствии с ASTM C349 [11].

Величины усадки были измерены на железобетонной арматуре (25x25x285 мм) в соответствии с ASTM C596 [12]. Первые показания длины были взяты после извлечения из формы растворов после стандартной, паровой и автоклавной обработки по завершении термической обработки. Затем призмы помещались в лабораторные условия при температуре ~ 20°C и относительной влажности около 55%. Периодически записывались показания изменения длины образцов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТОВ

Механические свойства и стабильность размеров геополимерных растворов после стандартной и паровой обработки при атмосферном и высоком давлении приведены ниже.

3.1 Механические свойства геополимерных растворов

Показатель прочности на сжатие и изгиб стандартных растворов приведены на рис. 2 и 3, соответственно. Прочность на сжатие раствора из портландцемента была выше, чем у всех геополимерных смесей всех возрастов. Максимальная прочность на сжатие через один день растворов, состоящих из 100% летучей золы, была получена для 4-мольного раствора NaOH. Через 3 и 7 дней максимальная величина прочности на сжатие была получена для случая 5-мольного раствора NaOH, и через 28 дней – 6-мольного раствора NaOH, достигнув наивысших показателей прочности. Иными словами, чем выше молярный раствор NaOH, тем более высокие параметры поздней прочности. Замещение летучей золы гранулированным доменным шлаком привело к значительному увеличению прочности на сжатие на ранних и поздних стадиях жизни материалов. Тем не менее, замещение летучей золы молотым кремнеземом не возымело положительного влияния на прочность в раннем возрасте. Аналогичная тенденция была замечена в случае исследования прочности на изгиб, как показано на рис. 3.

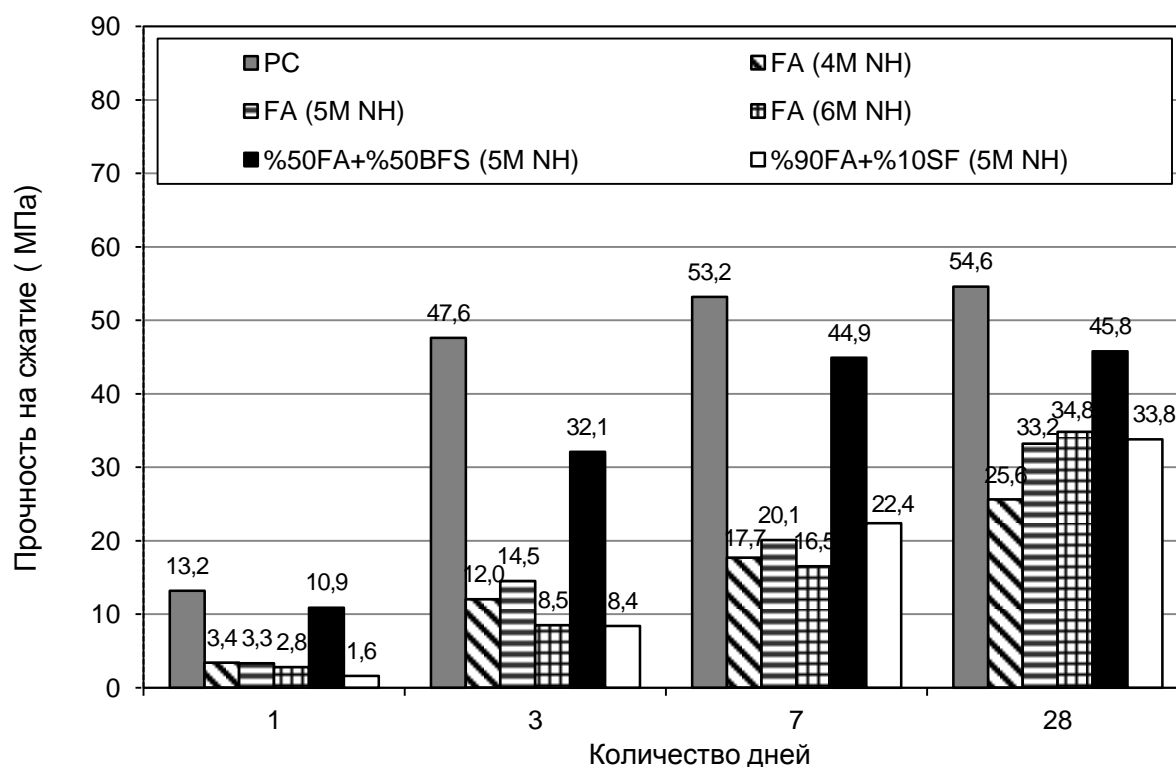


Рис. 2. Прочность на сжатие стандартных растворов

PC – портландцемент, FA – летучая зола, SF – молотый кремнезем, BFS – доменный шлак, (4M NH) – 4-мольный раствор NaOH, (5M NH) – 5-мольный раствор NaOH, (6M NH) – 6-мольный раствор NaOH

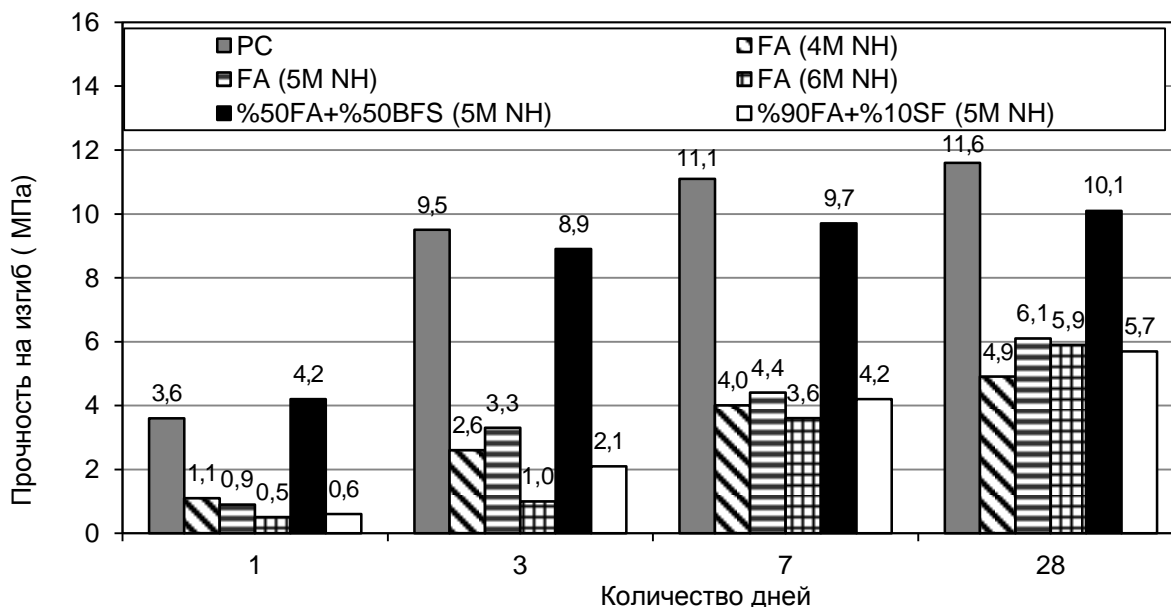


Рис. 3. Прочность на изгиб стандартных растворов

PC – портландцемент, FA – летучая зола, SF – молотый кремнезем, BFS – доменный шлак, (4M NH) – 4-мольный раствор NaOH, (5M NH) – 5-мольный раствор NaOH, (6M NH) – 6-мольный раствор NaOH

Изменение величин прочности на сжатие и изгиб для растворов после тепловой обработки представлены на рис. 4 и 5, соответственно. Как показано на рис. 4 и 5, прочность автоклавных растворов из портландцемента значительно ниже, чем после паровой обработки и чем у стандартных растворов. В условиях высокой температуры и давления химический режим гидратации был существенно изменен. Образуется C-S-H, однако, он превращается в кристаллическую структуру α -гидросиликата кальция (α -C₂S), что приводит к увеличению пористости и снижению прочности [13-15]. Этот результат указывает на необходимость дополнительных источников кремния, таких как молотый кремнезем, зола и т. д., с целью получения более высоких параметров прочности.

Максимальная прочность на сжатие для растворов, состоящих из 100 % летучей золы и подверженных паровой обработке, была получена для случая 5-мольного раствора NaOH. Параметры прочности на сжатие для растворов из 100 % летучей золы после паровой обработки находились в диапазоне от 33,9 до 38,3 МПа, в зависимости от соотношений в них NaOH. Иными словами, та же производительность, что и в случае с портландцементными растворами, может быть получена после паровой обработки растворов из 100 % летучей золы. Тем не менее, замещение золы молотым доменным шлаком и кремнеземом привело к снижению прочности на сжатие на 23 % и 38 %, соответственно, после паровой обработки.

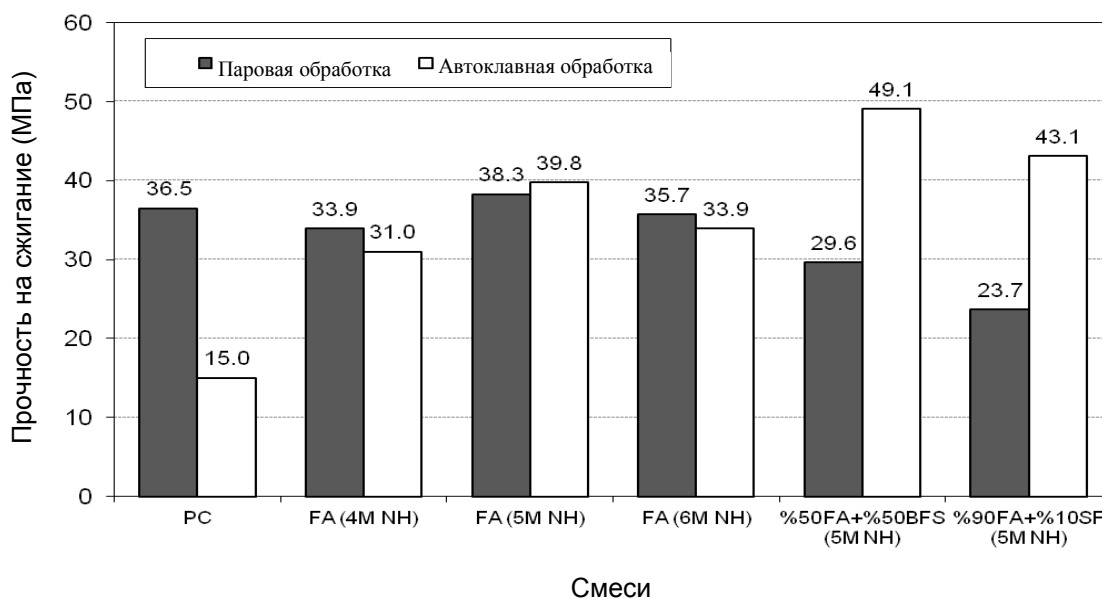


Рис. 4. Прочность на сжатие растворов после паровой и автоклавной обработки

PC – портландцемент, FA – летучая зола, SF – молотый кремнезем, BFS – доменный шлак, (4M NH) – 4-мольный раствор NaOH, (5M NH) – 5-мольный раствор NaOH, (6M NH) – 6-мольный раствор NaOH

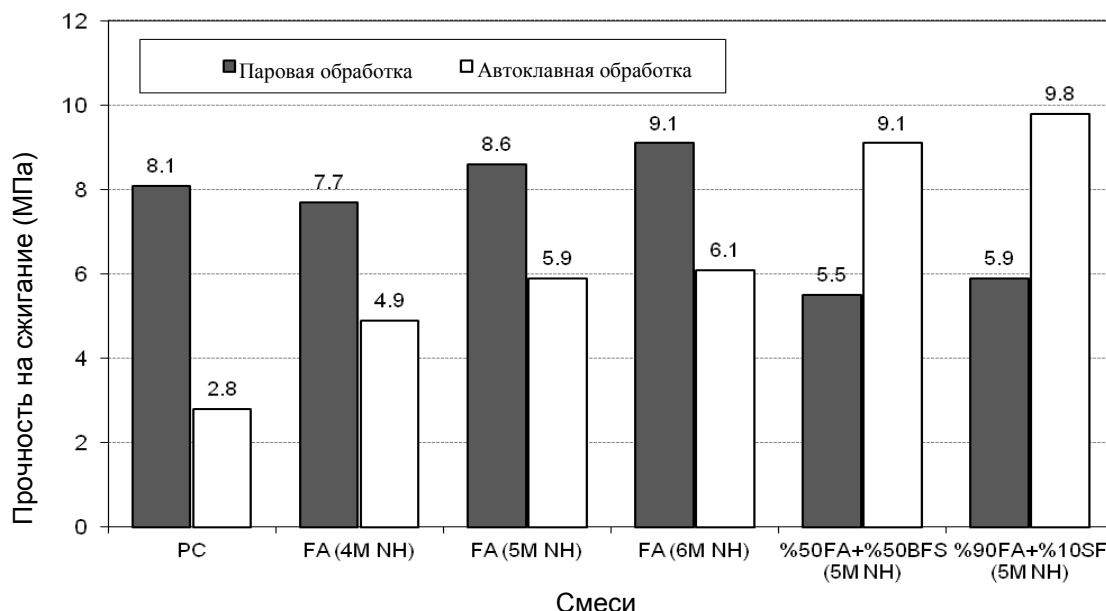


Рис. 5. Прочность на изгиб растворов после паровой и автоклавной обработки
 PC – портландцемент, FA – летучая зола, SF – молотый кремнезем, BFS – доменный шлак, (4M NH) – 4-мольный раствор NaOH, (5M NH) – 5-мольный раствор NaOH, (6M NH) – 6-мольный раствор NaOH

Величина максимальной прочности на сжатие после автоклавного отверждения была получена для случая 5-мольного раствора гидроксида натрия для строительных растворов из 100 % летучей золы, схожего с паровой обработкой. Величины прочности на сжатие были очень близки в случае паровой и автоклавной обработки растворов из 100 % летучей золы, независимой от содержания NaOH. В случае автоклавной обработки увеличение прочности на сжатие составляло около 23 % и 8,3 % соответственно, после замещения золы молотым доменным шлаком и молотым кремнеземом. Все активированные щелочью растворы имели гораздо более высокие показатели прочности по сравнению с растворами из портландцемента после автоклавной обработки.

Прочность на изгиб геополимерных растворов, выполненных из 100 % летучей золы, возросла в зависимо-

сти от увеличения содержания NaOH как для случая паровой обработки, так и при автоклавном отверждении. Было установлено, что прочность на изгиб растворов, выполненных из 100 % летучей золы, после автоклавного отверждения ниже, чем после паровой обработки. Прочность на изгиб растворов из летучей золы уменьшалась при замещении золы молотым доменным шлаком и кремнеземом в случае паровой обработки, в отличие от автоклавной.

3.2 Стабильность размеров геополимерных растворов

Изменения длины строительных растворов, помещенных в водную и воздушную среды, представлены на рис. 6, 7 и 8 для стандартных условий, после паровой и автоклавной обработки, соответственно.

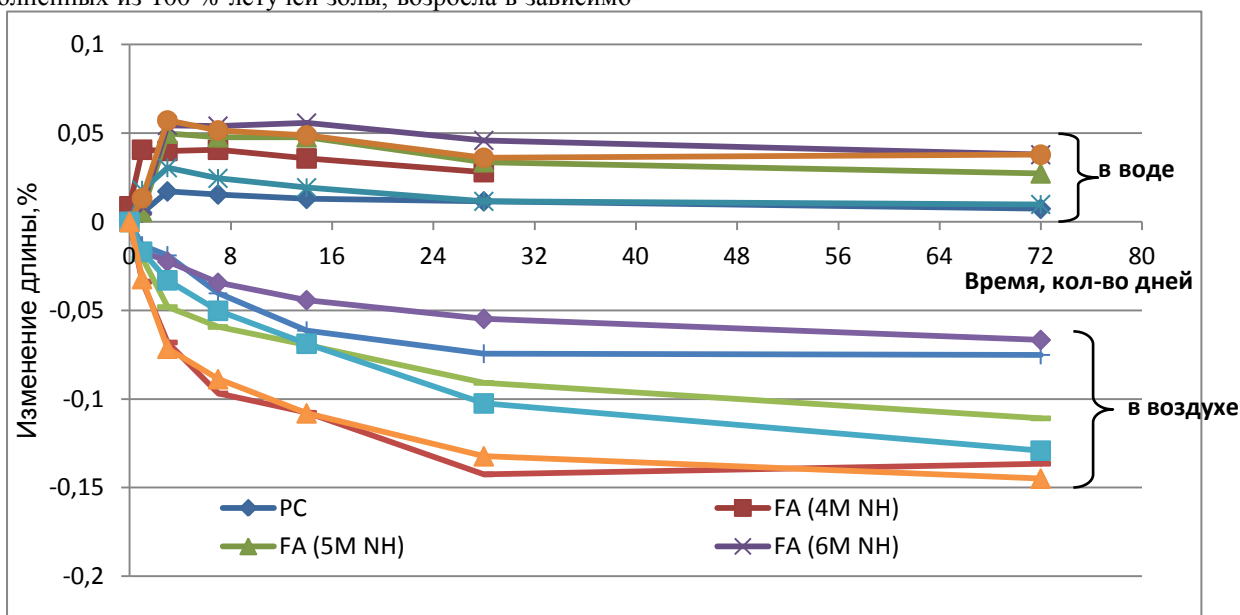


Рис. 6. Стабильность размеров стандартных растворов
 PC – портландцемент, FA – летучая зола, (4M NH) – 4-мольный раствор NaOH, (5M NH) – 5-мольный раствор NaOH, (6M NH) – 6-мольный раствор NaOH

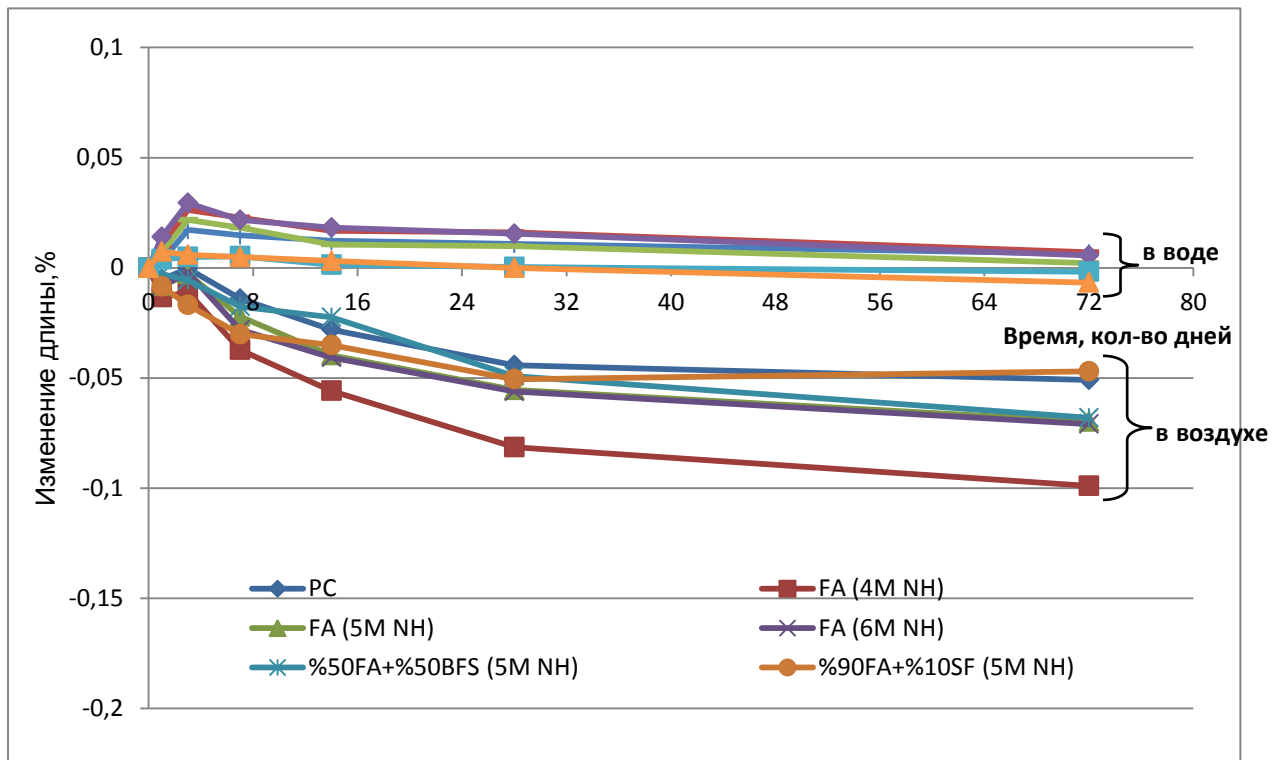


Рис. 7. Стабильность размеров растворов после паровой обработки
 PC – портландцемент, FA – летучая зола, SF – молотый кремнезем, BFS – доменный шлак, (4M NH) – 4-мольный раствор NaOH, (5M NH) – 5-мольный раствор NaOH, (6M NH) – 6-мольный раствор NaOH

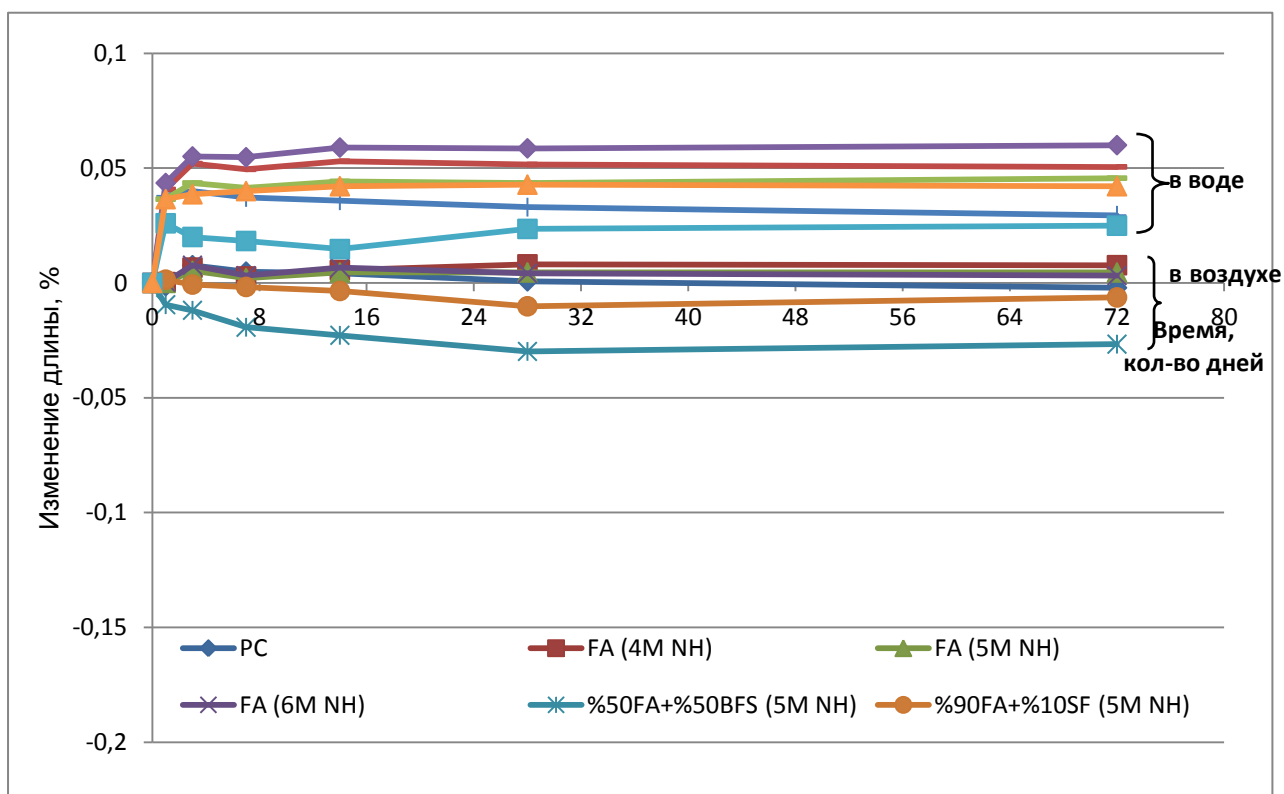


Рис. 8. Стабильность размеров растворов после автоклавной обработки
 PC – портландцемент, FA – летучая зола, SF – молотый кремнезем, BFS – доменный шлак, (4M NH) – 4-мольный раствор NaOH, (5M NH) – 5-мольный раствор NaOH, (6M NH) – 6-мольный раствор NaOH

Растворы подвергались непрерывной обработке в воде, что привело к увеличению длины. Этот прирост связан с поглощением воды цементным гелем: молекулы воды противодействуют силам сцепления и, как правило,

стремятся заставить частицы геля находиться дальше друг от друга при результирующей величине давления набухания. Кроме того, попадание воды позволяет уменьшить поверхностное натяжение геля, и происходит

дальнейшее небольшое расширение [16]. В стандартных условиях набухание растворов из 100 % летучей золы увеличивалось по мере роста молярной концентрации NaOH активирующего раствора. Тем не менее, усадка при высыхании растворов из 100 % летучей золы уменьшалась при увеличении количества NaOH. Набухание уменьшалось при добавлении шлаков. Тем не менее, усадка при высыхании геополимерных растворов возрастала при добавлении шлака или молотого кремнезема. Однако, эти изменения набухания и усадки при высыхании были значительно ниже. Было установлено, что все активированные щелочью строительные растворы имеют схожие свойства, что и контрольные растворы из портландцемента при условиях хранения в воздушной и водной средах.

Набухание растворов значительно сократилось при паровой обработке, но существенно не изменилось при автоклавной обработке по сравнению со стандартными условиям отверждения. Величины усадки при высыхании смесей снизились в случае тепловой обработки. Тем не менее, автоклавное отверждение является более эффективным для снижения усадки при высыхании по сравнению с паровой обработкой.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов данного экспериментального исследования можно сделать следующие выводы:

- При стандартных условиях обработки показатели прочности на сжатие строительных растворов, составленных более 30 МПа, могут быть получены путем активации золы класса С. Тем не менее, прочность растворов из летучей золы на ранних стадиях ниже, чем в случае контрольных растворов из портландцемента. Прочность геополимерных растворов из летучей золы на ранних стадиях увеличилась за счет ввода молотого гранулированного доменного шлака.

- При пропаривании атмосферным давлением геополимерных растворов из летучей золы можно получить те же характеристики, что и для растворов из портландцемента. Замещение некоторого количества летучей золы молотым гранулированным доменным шлаком или молотым кремнеземом негативно отразилось на механических характеристиках геополимерных растворов после пропаривания атмосферным давлением.

- Растворах, произведенные с помощью щелочной активации летучей золы, обладали превосходными прочностными свойствами по сравнению с растворами из портландцемента в случае автоклавной обработки. Характеристики растворов из золы были улучшены за счет добавления молотого кремнезема и гранулированного доменного шлака в процессе обработки.

Показатели набухания и усадки при высыхании геополимерных смесей были сходны с показателями для растворов из портландцемента. Паровая обработка при атмосферном и высоком давлении оказались эффективными при снижении усадки при высыхании.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

- [1] **Davidovits J.** Geopolymers and geopolymeric materials, *J. Therm. Anal.*, Vol. 35, 1989, pp 429-441.
- [2] **Kumar S., Kumar R.** Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer, *Ceramics International*, Vol. 37, 2011, pp 533-541.
- [3] **Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J.** Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (10) (1999) 3932–3941.
- [4] **Palomo A., Alonso S., Fernandez-Jimenez A., Sobrados I., Sanz J.** Alkaline activation of fly ashes. A ²⁹Si NMR study of the reaction products, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 87, No. 6, 2004, 1141–1145.
- [5] **Fernandez-Jimenez A., Palomo A., Criado M.** Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp 1204–1209.
- [6] **Palomo A., Fernandez-Jimenez A., Lopez-Hombrados C., Lleyda J.L.** Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete. Eighth CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, *Suppl. Pap.* (2004) 530–545 Las Vegas, (U.S.A).
- [7] **Miranda J.M., Fernandez-Jimenez A., Gonzalez J.A., Palomo A.** Corrosion resistance in activated fly ash mortars. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, 1210–1217.
- [8] **Fernandez-Jimenez A., Palomo A.** Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp 1984–1992.
- [9] **ASTM C 305-99**, Standard practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic consistency, *Annual Book of ASTM*, 2002.
- [10] **ASTM C 348-97**, Standard test method for flexural strength of hydraulic-cement mortars, *Annual Book of ASTM*, 2002.
- [11] **ASTM C 349-97**, Standard test method for compressive strength of hydraulic-cement mortars (using portions of prisms broken in flexure), *Annual Book of ASTM*, 2002.
- [12] **ASTM C 596-01**, Standard test method for drying shrinkage of mortar containing hydraulic cement. *Annual book of ASTM*, 2004.
- [13] **C.M. Aldea, F. Young, K. Wang, S.P. Shah**, Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 465–472.
- [14] **C. Shi, S. Hu**, Cementitious properties of ladle slag fines under autoclave curing conditions, *Cement and Concrete Research* 33 (2004) 1851–1856.

С. Айдын, Б. Барадан. Высокопрочные строительные растворы, не содержащие портландцемента // *Материалы Международной конференции “Eurocoalash 2012”*, Салоники, Греция, 25–27 сентября 2012 г.