УДК 666.9 : 662.613.136 : 53.091 DOI: 10.15372/KhUR20180406

О гидратации механоактивированной низкокальциевой золы ТЭС*

А. М. КАЛИНКИН, Б. И. ГУРЕВИЧ, Е. В. КАЛИНКИНА, О. А. ЗАЛКИНД

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты (Россия)

E-mail: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

(Поступила 16.07.18; после доработки 30.07.18)

Аннотация

Изучено влияние механоактивации низкокальциевой золы гидроудаления Апатитской ТЭС без применения щелочных и других химических реагентов на ее вяжущие свойства. Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2, продолжительность до 400 с. Исходная и механоактивированная зола исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, лазерной гранулометрии, определена величина удельной поверхности. На основе данных по водному выщелачиванию исходной и механоактивированной золы, а также ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа установлено, что механоактивация заметно повышает реакционную способность золы в отношении воды. При нормальном твердении прочность при сжатии образцов на основе золы после 60–400 с МА в возрасте 7 и 28 сут составляет 0.7–1.7 и 1.4–2.2 МПа соответственно.

Ключевые слова: зола гидроудаления ТЭС, механоактивация, вяжущие свойства

введение

Твердые отходы работающих на угле ТЭС составляют обычно 5-20 % от сжигаемого топлива и представлены золой (золой-уноса) и шлаком, чье соотношение зависит от тонкости помола угля. Зола после улавливания отбирается в сухом состоянии для последующего использования или путем гидроудаления в смеси со шлаком направляется в золоотвал. Объем ежегодного мирового производства топливных зол и шлаков оценивается в 750 млн т, причем утилизируется в среднем всего ~25 % [1]. В РФ количество накопленных золошла-ковых отходов ТЭС достигает 1.5 млрд т, что сопряжено со значительным отчуждением

земель и неблагоприятным воздействием на окружающую среду [2].

Различным способам утилизации отходов предприятий теплоэнергетики посвящено множество работ (см., например, обзоры [1, 3-7]). Основное направление использования зол и золошлаковых смесей - строительная отрасль, где они применяются в составе известковозольных цементов, геополимеров (вяжущих щелочной активации), как мелкозернистые заполнители бетонов и др. [1, 3, 5, 8-10]. Традиционно золы делятся на две группы - высококальциевые (основные, класс С) с содержанием CaO >10 % и низкокальциевые (кислые, класс F), содержание оксида кальция менее 10 %. В отличие от кислых, высококальциевые золы обладают вяжущими свойствами и образуют цементный камень как самостоятельно, так и в комбинации с кислыми золами, а также с другими пуццолановыми добавками. Для усиления реакционной способности

^{*} По материалам V Международной конференции "Фундаментальные основы механохимических технологий", 25–28 июня 2018 г., Новосибирск, Россия

[©] Калинкин А. М., Гуревич Б. И., Калинкина Е. В., Залкинд О. А., 2018

зол, особенно низкокальциевых, в случае геополимерных и других вяжущих композиций эффективна механическая активация (МА) [11–16]. Однако в литературе не обнаружено сведений о влиянии МА на гидравлическую активность низкокальциевых зол без применения щелочных и других химических активизаторов.

Цель данной работы – изучение вяжущих свойств механоактивированной кислой золы гидроудаления Апатитской ТЭС с использованием в качестве затворителя воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована зола гидроудаления Апатитской ТЭС следующего химического состава (определен согласно ГОСТ 10538-87), мас. %: SiO₂ 49.10, Al₂O₃ 19.69, Fe₂O₃ 19.30, CaO 3.67, MgO 3.34, Na₂O 0.71, K₂O 1.23, TiO₂ 0.51, MnO 0.23, SO₃ 0.42, C 0.89; п.п.п. 2.43.

Механоактивацию золы проводили с помощью лабораторной центробежно-планетарной мельницы АГО-2 [11] в воздушной среде при центробежном факторе 40*g* в течение 400 с. Условия МА: мелющие тела – стальные шары диаметром 8 мм; отношение массы шаров к массе измельчаемого образца 6 : 1. Смешением исходной или механоактивированной золы и воды готовили тесто нормальной густоты, из которого формовали образцы размером $1.41 \times 1.41 \times 1.41$ см. Образцы твердели на воздухе при влажности 95-100 % и температуре (20 ± 2) °С. Испытание образцов на сжатие проводились на прессе марки ПГМ-100МГ4А. Величину прочности при сжатии для каждого состава определяли как среднее арифметическое для трех параллельных измерений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Си K_{α} -излучение). Съемка рентгенограмм велась с шагом 0.02° (2 θ), время накопления сигнала в каждой точке 1 с. Термический анализ затвердевших образцов проводили с помощью дериватографа системы Paulig-Paulig-Erdey (Венгрия) при скорости нагрева 10 °С/мин. Удельную поверхность S_{yg} порошков измеряли методами низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Місготегітіся) и воздухопроницаемости. Распределение частиц по размерам определяли с использованием лазерного дифракционного анализатора SALD-201V.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках КВг. Для получения изображений методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовали микроскоп LEO-1450. Содержание углерода определяли с помощью анализатора ELTRA CS-2000. Выщелачивание золы проводили дистиллированной водой при соотношении T/Ж = 1 : 40 и температуре (20±2) °C



Рис. 1. СЭМ-изображение исходной золы (а) и золы после 60 с МА (б).

с перемешиванием на магнитной мешалке в течение 5 ч. Жидкую фазу отделяли фильтрованием и анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зола Апатитской ТЭЦ (примерно 60 %) представлена стеклофазой в виде частиц шарообразной формы (микросфер) и спекшихся минеральных частиц неправильной формы с развитой поверхностью [17–19] (рис. 1, *a*). При МА в течение 60 с значительно уменьшаются размеры частиц, большая часть микросфер разрушается (см. рис. 1, б). По данным СЭМ (не приведены), после 180 с МА практически все микросферы разрушены.

На рис. 2 приведены рентгенограммы исходной (кривая 1) и механоактивированной в течение 400 с (кривая 2) золы. Видно, что в результате МА происходит уширение рефлексов кристаллических фаз, входящих в состав золы, — кварца, муллита, магнетита и гематита, за счет уменьшения размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и/или микродеформаций кристаллических решеток. Разделить вклады этих двух факторов не удалось из-за наложения дифракционных пиков и их преимущественно невысокой интенсивности.

На рентгенограмме механоактивированной золы уширенный пик соответствует основному рефлексу элементарного железа, который появляется в образце в результате самоистирания шаров и барабана мельницы (намола). По данным химического анализа после 400 с МА намол составляет около 1 мас. % Fe.

На ИК-спектре исходной золы (рис. 3, кривая 1) присутствуют полосы асимметричных валентных колебаний Si-O-Si (1165 см⁻¹), асимметричных валентных колебаний T-O-Si, где T = Al или Si (1085 см⁻¹), симметричных валентных колебаний Si-O-Si (797 и 776 см⁻¹), симметричных валентных колебаний T-O-Si, где T = Al или Si (692 см⁻¹), симметричных валентных колебаний Al-O-Si (557 см⁻¹)



Рис. 2. Рентгенограммы исходной золы (1), золы после 400 с МА (2) и образца на основе золы, механоактивированной в течение 400 с, после твердения в течение 28 сут (3). Твердые фазы: $Q - \alpha$ -кварц SiO₂ (PDF 46-1045), M -муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (PDF 15-776), N -магнетит Fe_3O_4 (PDF 19-629), H -гематит Fe_2O_3 (PDF 33-664), F -элементарное железо (PDF 6-696).



Рис. 3. ИК-спектры исходной золы (1), золы после 400 с МА (2) и образца на основе золы, механоактивированной в течение 400 с, после твердения в течение 28 сут (3).

и деформационных колебаний Si-O-Si (460 см⁻¹). Согласно данным РФА (см. рис. 2), плечо при 1165 см⁻¹ и полосы при 1085, 797, 692 460 см⁻¹соответствуют 776. и α -кварцу, а полоса при 557 см⁻¹ – муллиту [9, 20]. Широкая полоса при 1085 см⁻¹ может быть отнесена также к аморфной алюмосиликатной фазе золы [9]. Полосы при 3430 и 1630 см⁻¹ отвечают валентным и деформационным колебаниям воды, адсорбированной на поверхности частиц золы, соответственно. Полоса при 1418 см⁻¹ относится к асимметричным валентным колебаниям СО3группы в составе карбонатов, образовавшихся при взаимодействии золы с атмосферным диоксидом углерода.

Механоактивация золы в течение 400 с способствует ощутимому росту интенсивности полос поглощения в области $1100-400 \text{ сm}^{-1}$, особенно полосы асимметричных валентных колебаний Si(Al)-O-Si при 1085 сm^{-1} (см. рис. 3, кривая 2). Подобные изменения в ИК-спектрах механоактивированной золы, отмеченные ранее в работах [14, 21], могут быть связаны с перегруппировками в ближнем ок-

ружении атомов. Наблюдается также увеличение интенсивности и уширение карбонатной полосы в области $1500-1400 \text{ см}^{-1}$, что можно объяснить механосорбцией атмосферного углекислого газа в виде CO₃-групп за счет присутствия в золе щелочно-земельных металлов [22]. Этот вывод подтверждается результатами химического анализа исходной золы и золы после 400 с МА, согласно которому содержание углерода в них составило (0.89±0.02) и (1.38±0.03) % С соответственно. Следует отметить, что эти данные характеризуют общее содержание углерода – как карбонатного, так и в составе несгоревшего остатка угольного топлива ("недожога").

На рис. 4 приведены кривые зависимости удельной поверхности золы от времени МА. Согласно данным, полученным методом воздухопроницаемости, максимальная удельная поверхность достигается после 250-300 с МА, затем из-за усиления агрегации частиц S_{yg} постепенно снижается (см. рис. 4, кривая 1). Вместе с тем удельная поверхность, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, непрерывно растет во всем интервале



Рис. 4. Зависимости удельной поверхности золы, измеренной методами воздухопроницаемости (1) и низкотемпературной адсорбции азота (2), от продолжительности МА.



Рис. 6. Прочность при сжатии образцов золы после нормального твердения в течение 7 (1) и 28 сут (2) в зависимости от продолжительности МА.

времени МА (кривая 2). Таким образом, внутренняя поверхность агрегатов доступна для молекул газа.

Интегральные кривые распределения частиц по размерам для исходной и механоактивированной золы представлены на рис. 5.



Рис. 5. Интегральные кривые распределения частиц золы по размерам: 1 – исходная зола; 2–5 – после 30 (2), 120 (3), 180 (4) и 400 с (5) МА.

Верхние границы диаметров частиц, доля которых от общего количества составляет 25 (d_{25}), 50 (d_{50}) и 75 % (d_{75}), мкм

Номер кривой	d_{25}	d_{50}	d_{75}	
1	8.11	17.3	33.1	
2	3.42	6.28	11.4	
3	2.59	4.47	7.91	
4	1.88	3.33	5.33	
5	1.43	2.79	4.63	

Здесь же приведены данные по d_{25} , d_{50} и d_{75} . В соответствии с данным по S_{yg} (см. рис. 4), наиболее интенсивное диспергирование золы происходит в первые 180 с МА. В частности, медианный диаметр d_{50} снижается от 17.3 мкм для исходной золы до 3.33 мкм для механоактивированной в течение 180 с, т. е. более чем в 5 раз. В течение следующих 220 с (общее время МА 400 с) d_{50} уменьшается лишь до 2.79 мкм, т. е. в 1.2 раза по отношению к образцу после 180 с МА.

Данные по прочности при сжатии образцов на основе исходной и механоактивированной золы после нормального твердения в течение 7 и 28 сут представлены на рис. 6. С увеличением времени механической обработки прочность непрерывно растет, достигая 1.7 и 2.2 МПа для образца на основе золы после 400 с МА в возрасте 7 и 28 сут соответственно. Следует также отметить, что исходная зола обладает незначительными вяжущими свойствами: после 28 сут нормального твердения прочность составила 0.3 МПа (см. рис. 6, кривая 2). Примесь железа в золе за счет намола не могла положительно повлиять на прочность. В работе [23] установлен деструктивный эффект намола в твердеющей алюмосиликатной геополимерной композиции. Он связан с тем, что при гидратации из намола образуется гетит FeO(OH), объем которого в три раза больше объема металлического железа. Это вызывает появление трещин в образцах и падение прочности. Следовательно, уменьшив намол, например, применив метод самофутеров-

Компонент	Продолжительность МА, с				
	0	180	400		
Al_2O_3	1.04 (0.027 %)	1.23 (0.032 %)	1.33 (0.034 %)		
SiO_2	3.85 (0.039 %)	6.59 (0.067 %)	6.76 (0.070 %)		
MgO	11.2 (1.68 %)	13.3 (2.00 %)	13.8 (2.07 %)		
CaO	39.2 (5.34 %)	43.0 (5.85 %)	42.0 (5.72 %)		
Fe_2O_3	0.39 (0.01 %)	0.40 (0.01 %)	0.39 (0.01 %)		

ТАБЛИЦА 1

Концентрации $\rm Al_2O_3,\,SiO_2,\,MgO,\,CaO$ и $\rm Fe_2O_3$ в жидкой фазе после водной обработки исходной и механоактивированной золы, мг/л

Примечание. В скобках приведены значения степени извлечения компонентов, рассчитанные по их концентрациям в растворе и содержанию в золе.

ки [24] или используя более износостойкий материал шаров и барабана мельницы, можно ожидать улучшенных вяжущих свойств механоактивированной золы.

Как отмечено выше, для изучения прочностных свойств использовались образцы малого размера ($1.41 \times 1.41 \times 1.41$ см). Определив соответствующие переводные коэффициенты, полученную прочность можно пересчитать в прочность для образцов по ГОСТ.

В табл. 1 приведены данные о содержании основных компонентов в жидкой фазе после водной обработки исходной и механоактивированной золы и о степени их извлечения.

В работе [25] изучено взаимодействие широкого круга алюмосиликатных минералов с растворами гидроксидов щелочных металлов и показано, что в геополимерном синтезе сложно выявить однозначные корреляции между извлечением компонентов в жидкую фазу и прочностью геополимеров. С применением метода факторного анализа установлено, что из всех основных элементов, содержащихся в алюмосиликатах, наибольший вклад в увеличение прочности геополимера вносит кремний. В наших экспериментах обработку золы проводили не растворами щелочей, а водой. Тем не менее, как следует из данных табл. 1, повышение прочности с увеличением времени МА (см. рис. 6) также лучше всего согласуется с соответствующим ростом извлечения в жидкую фазу кремния.

Известно, что рост реакционной способности твердых веществ при МА обусловлен не только и не столько повышением S_{yg} в результате диспергирования, сколько накоплением в твердом теле дислокаций и других дефектов. В результате, если отсутствуют диффузионные ограничения и побочные процессы, скорость растворения механоактивированных веществ растет быстрее, чем увеличивается удельная поверхность [26, 27]. Для водной обработки золы эта тенденция не соблюдается, что указывает на более сложный характер взаимодействия. Например, $S_{\rm vm}$ золы, измеренная по методу низкотемпературной адсорбции азота, после 400 с МА в 3.6 раза больше аналогичной величины для исходной золы (см. рис. 4). Вместе с тем извлечение кремния, алюминия и магния в раствор после МА золы в течение 400 с увеличивается в 1.8, 1.3 и 1.2 раза соответственно, а для кальция и железа переход в жидкую фазу практически не зависит от времени МА и удельной поверхности (см. табл. 2). Примечательно, что степень выщелачивания кремния и алюминия на два порядка меньше таковой для кальция и магния (см. табл. 2), по-видимому, в связи с их осаждением в виде гидратированного кремнезема (кремнегеля) и малорастворимых аморфных гидро(алюмо)силикатов [28, 29].

Гидратация механоактивированной золы подтверждается данными ИК-спектроскопии и термического анализа. В ИК-спектре образца на основе механоактивированной в течение 400 с золы в возрасте 28 сут (см. рис. 3, кривая 3) по сравнению с золой после 400 с МА (кривая 2) заметно сужается полоса асимметричных валентных колебаний Si(Al)-O-Si в области 1200-1000 см⁻¹. Это свидетельствует о появлении цементирующих новообразований с более упорядоченным расположением Si(Al)- кислородных тетраэдров. Цементная связка имеет аморфный характер, поскольку на рентгенограммах затвердевших образцов по сравнению с механоактивированной золой новых рефлексов нет (см. рис. 2, кривые 2 и 3). Аналогичное уменьшение ширины полосы асимметричных валентных колебаний Si-O-Si наблюдалось при твердении затворенного водой механоактивированного магнезиального шлака, основу которого составляет стекло оливинового состава [30].

По данным термогравиметрического анализа (не приведены) обнаружены корреляции прочности образцов с потерями массы в интервале 120–320 °C, которые связаны, по-видимому, с дегидратацией новообразованных гидросиликатов. Например, для образов в возрасте 28 сут на основе золы после 180 с (прочность 1.6 МПа) и 400 с MA (2.2 МПа) убыль массы составила 1.1 и 1.8 % соответственно.

выводы

1. В результате механической обработки низкокальциевой золы гидроудаления Апатитской ТЭС в центробежно-планетарной мельнице возрастает интенсивность полосы асимметричных валентных колебаний Si(Al)–O–Si в ИКспектре в области 1200–1000 см⁻¹, что обусловлено, вероятно, перегруппировками в ближнем окружении атомов. По данным ИК-спектроскопии и химического анализа, МА золы в течение 400 с приводит к поглощению атмосферного углекислого газа в виде карбонатных групп (около 0.5 мас. % в пересчете на углерод).

2. Наиболее интенсивное увеличение удельной поверхности золы и уменьшение размеров ее частиц по данным лазерной гранулометрии наблюдается в первые 180 с МА. Удельная поверхность золы, определенная методом воздухопроницаемости, проходит через пологий максимум в области 250–300 с МА, затем плавно снижается вследствие усиления образования агрегатов, внутренняя поверхность которых доступна для молекул азота.

3. Механоактивация золы ощутимо повышает ее реакционную способность по отношению к воде: в отличие от исходной, механоактивированная зола проявляет гидравлические свойства без применения химических реагентов: при нормальном твердении прочность при сжатии образцов на основе золы после 60-400 с МА в возрасте 28 сут составляет 1.4-2.2 МПа.

4. Данные экспериментов по водному выщелачиванию золы, а также ИК-спектроскопии и РФА для затвердевших образцов позволяют предположить, что цементная фаза формируется в результате интенсификации перехода в жидкую фазу кремния и других компонентов механоактивированной золы и последующего образования кремнегеля и рентгеноаморфных гидро(алюмо)силикатов

Авторы благодарят В. В. Семушина за проведение анализа золы методом сканирующей электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q, Xia M. S., Xi Y. Q. // Earth-Science Rev. 2015. Vol. 141. P. 105-121.
- 2 Делицын Л. М., Ежова Н. Н., Власов А. С., Сударева С. В. // Экология промышл. произв. 2012. № 4. С. 15–26.
- 3 Blissett R. S., Rowson N. A. // Fuel. 2012. Vol. 97. P. 1–23. 4 Lee Y.-R., Soe J. T., Zhang S., Ahn J.-W., Park M. B.,
- Ahn W.-S. // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 317. P. 821–843.
 5 Ahmaruzzaman M. // Prog. Energy Combust. Sci. 2010. Vol. 36. P. 327–363.
- 6 Ding J., Ma S., Shen S., Xie Z., Zheng S., Zhang Y. // Waste Manag. 2017. Vol. 60. P. 375–387.
- 7 Bukhari S. S., Behin J., Hossein Kazemian H., Rohani S. // Fuel. 2015. Vol. 140. P. 250-266.
- 8 Энтин З. Б., Нефедова Л. С., Стржалковская Н. В. // Цемент и его применение. 2012. № 2. С. 40-46.
- 9 Lee W. K. W., van Deventer J. S. J. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2002. Vol. 211. P. 49–66.
- 10 Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report. RILEM TC 224-AAM / J. L. Provis, J. S. J. van Deventer (Eds.) London: Springer, 2014. 388 p.
- 11 Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.
- 12 Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. 221 с.
- 13 Mucsi G. // J. Silicon Based Compos. Mater. 2016. Vol. 68(2). P. 56–61.
- 14 Kumar R., Kumar S., Mehrotra S. P. // Resour. Conserv. Recycl. 2007. Vol. 52. P. 157–179.
- 15 Tchadjie L. N., Ekolu S. O. // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53. P. 4709–4733.
- 16 Шоева Т. Е., Каминский Ю. Д. // Естественные и технические науки. 2009. № 1. С. 376-379.
- 17 Тюкавкина В. В., Брыляков Ю. Е., Гуревич Б. И. // Цемент и его применение. 2017. № 5. С. 78–80.
- 18 Пак А. А., Сухорукова Р. Н. Полистиролгазобетон: технология и свойства композиционных изделий. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2012. 101 с.

- 19 Кожухова Н. И., Жерновский И. В., Фомина Е. В. // Строит. матер. 2015. № 12. С. 85–88.
- 20 Fernandez-Jimenez A., Palomo A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. Vol. 86. P. 207–214.
- 21 Kumar S., Kumar R. // Ceram. Int. 2011. Vol. 37. P. 533–541.
- 22 Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Politov A. A., Makarov V. N., Boldyrev V. V. // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39, No. 16-17. P. 5393-5398.
- 23 Кожухова Н. И., Строкова В. В., Чижов Р. В. Геополимерное вяжущее и мелкозернистый бетон на основе перлита. Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. 130 с.
- 24 A. c. 1375328 PΦ, 1988.

- 25 Xu H., van Deventer J. S. J. // Int. J. Miner. Process. 2000. Vol. 59. P. 247–266.
- 26 Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с. 27 Еремин А. Ф., Гольдберг Е. Л. // Изв. СО АН СССР.
- Сер. хим. наук. 1985. № 17, Вып. 6. С. 12-16.
- 28 Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Изд-во лит. по строительству, 1965. 223 с.
- 29 Kim A. G., Hesbach P. // Fuel. 2009. Vol. 88. P. 926-937.
- 30 Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Myshenkov M. S., Kalinkina E. V., Zvereva I. A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. URL: https://doi.org/10.1007/s10973-018-7439-9 (дата обращения 30.07.18).