

Синтез геополимеров на основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой золы ТЭЦ и жидкого стекла

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

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, a.kalinkin@ksc.ru*

Аннотация. Синтезированы геополимеры на основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой (19.3 мас. % Fe_2O_3) золы уноса Апатитской ТЭЦ и жидкого стекла с модулем 1.79 при нормальных условиях твердения с применением и без применения гидротермальной обработки при атмосферном давлении. Предварительная механоактивация золы заметно увеличивает ее реакционную способность и улучшает физико-механические характеристики геополимеров. С использованием ИК спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние расхода жидкого стекла на степень протекания реакции геополимеризации, а также на микроструктурные и прочностные свойства геополимеров. Показано, что в ранние сроки твердения прочность при сжатии образцов, полученных с применением гидротермальной обработки, заметно выше, чем при нормальном твердении без гидротермальной обработки: в возрасте 1 сут в среднем на 170 %, в возрасте 7 сут – на 80 %. К 180 сут прочность выравнивается, достигая 50–70 МПа.

Ключевые слова: зола уноса, геополимеры, механоактивация, жидкое стекло, прочность при сжатии.

Synthesis of geopolymers based on mechanically activated low-calcium high-iron TPP fly ash and liquid glass

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

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre KSC RAS, Apatity, a.kalinkin@ksc.ru

Abstract. The geopolymers based on mechanically activated low-calcium high-iron (19.3 wt. % Fe_2O_3) fly ash from Apatitskaya TPP and liquid glass with modulus 1.79 under normal curing conditions with and without hydrothermal treatment under atmospheric pressure have been synthesized. Preliminary mechanoactivation of fly ash appreciably increases its reactivity and improves physical and mechanical characteristics of geopolymers. The effect of liquid glass content on the degree of geopolymerization reaction as well as on the microstructural and strength properties of geopolymers has been studied using infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. It has been established that in the early periods of hardening the compressive strength of samples prepared with the hydrothermal treatment is markedly higher than that for normal hardening without hydrothermal treatment: at the age of 1 day on average by 170 %, at the age of 7 days – by 80 %. By 180 days, the strength levels off, reaching 50–70 MPa.

Keywords: fly ash, geopolymers, mechanical activation, liquid glass, compressive strength.

Введение

Зола гидроудаления Апатитской ТЭЦ (АТЭЦ) изучалась на протяжении ряда лет как добавка в бетоны (Макаров и др., 1991; Крашенинников и др., 2007), основная часть газобетона (Пак и др., 2000), известково-зольного вяжущего (Гуревич и др., 2003), геополимеров на золе из отстойников (Цырятьева и др., 2015) и геополимеров на золе уноса (Кожухова и др., 2015). При использовании золы в качестве сырья для получения геополимеров большое значение имеет ее фазовый и химический состав (содержание стеклофазы, соотношение в стеклофазе химически активных Si и Al), поскольку от него зависит реакционная способность золы в геополимерном синтезе. В данной работе мы использовали золу АТЭЦ с повышенным содержанием железа, влияние которого на физико-механические свойства геополимеров изучено недостаточно. Для повышения реакционной способности золы применялась ее механоактивация (МА).

В работе (Fernandez-Jimenez et al., 2003) проведено сравнительное исследование геополимеров на основе зол различного состава, содержащих от 7 до 17 % Fe_2O_3 . Отмечается, что железо, вероятно, не входит в состав продукта геополимерного синтеза и, следовательно, не способствует существенно росту механической прочности геополимеров. В статье (Van Deventer et al., 2007)

предположено, что по аналогии с взаимодействием базальтовых стекол с раствором щелочи (Daux et al., 1997) реакционноспособное железо золы, в отличие от кремния и алюминия, после перехода в жидкую фазу быстро осаждается в виде гидроксида и оксигидроксида. Это должно приводить к уменьшению концентрации OH^- ионов в жидкой фазе и снижению скорости растворения золы. С другой стороны, осажденные гидроксидные фазы Fe, по-видимому, могут содержать активные центры, ускоряющие процессы конденсации в реакциях геополимеризации (Van Deventer et al., 2007). Исследование процессов, протекающих при получении геополимеров на основе алюмосиликатов с большим содержанием железа = латеритов, вулканического пепла, красного шлама (отхода переработки бокситов), = показало, что растворенное железо (III) участвует в реакциях поликонденсации с образованием геополимерной матрицы, в которой Fe^{3+} замещает Al^{3+} . Согласно полученным данным это не снижает (Lemounga et al., 2013; Ye et al., 2017) и даже может повышать (Kaze et al., 2017) прочность геополимера. В целом, отмечается, что многие вопросы о реакционной способности зол различного химико-минералогического состава в сильно щелочных средах, а также роль железа в процессах получения геополимеров остаются неясными.

Ранее установлено, что МА указанной низкокальциевой золы уноса ТЭЦ с повышенным содержанием железа существенно увеличивает эффективность ее использования в качестве компонента геополимерных вяжущих. МА золы приводит к появлению у нее гидравлических свойств без применения щелочных активизаторов; исходная зола в этих условиях практически инертна (Калинкин и др., 2018). В предшествующих работах мы также исследовали вяжущие свойства высокожелезистой механоактивированной золы АТЭЦ при нормальных (влажных) условиях твердения с использованием в качестве щелочного агента гидроксида натрия (Kalinkin et al., 2021) и жидкого стекла (ЖС) (Калинкин и др., 2020). В частности, показано, что содержания реакционно способных SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , составляющие в исходной золе 27.45, 7.17 и 7.34 мас.-% соответственно, в результате МА золы в течение 180–400 с для первых двух оксидов увеличивается на 1–2 %, а для оксида железа – более чем в 2 раза. Это означает практически полный перевод Fe в потенциально активную форму, в том числе за счет МА гематита и магнетита, содержащихся в золе. Существенное увеличение содержания реакционноспособного Fe в механоактивированной золе наряду с незначительным увеличением активных Si и Al не приводит к снижению прочности при ее щелочной активации, указывая на отсутствие отрицательной роли Fe в реакциях геополимеризации (Kalinkin et al., 2021).

В продолжение этих исследований в данной работе изучено влияние гидротермальных условий твердения при атмосферном давлении на процессы, протекающие при щелочной активации высокожелезистой золы АТЭЦ жидким стеклом, а также на микроструктурные и прочностные характеристики полученных геополимеров.

Материалы и методы

Объект исследования – высокожелезистая зола уноса, собранная с электрофильтров АТЭЦ методом гидроудаления. По химическому составу зола является кислой (класс F по классификации ASTM) и, в основном, состоит из оксидов кремния, алюминия и железа; содержание оксида кальция менее 4 % (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав золы АТЭЦ, мас.-%
 Table 1. Chemical composition of fly ash from Apatitskaya TPP, wt.-%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	C	П.П.П.
49.10	19.69	19.30	3.67	3.34	0.71	1.23	0.51	0.23	0.42	0.89	2.43

Минеральный состав золы представлен железисто-алюмосиликатной стеклофазой в виде частиц шарообразной формы (микрофер) и спекшихся минеральных частиц. Кристаллические фазы золы = α -кварц, муллит, магнетит и гематит. По гранулометрическому составу зола является тонкодисперсной, содержание фракции менее 33 мкм составляет 75 %. Более подробно зола охарактеризована ранее (Калинкин и др., 2018).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK_α -излучение). Съемка рентгенограмм велась с шагом $0.02^\circ(2\theta)$, время накопления сигнала в каждой точке – 1 с. Инфракрасные спектры (ИК-спектры) снимались на Фурье ИК спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках бромида калия. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с помощью микроскопа LEO 420 (Karl Zeis). Измерение удельной поверхности производили методом воздухопроницаемости на приборе Т-1 ($\text{м}^2/\text{кг}$) и методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 Micromeritics ($\text{м}^2/\text{г}$).

МА золы проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (Аввакумов Е.Г., Гусев А.А., 2009) при центробежном факторе 40 g, продолжительность МА – до 400 с. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм при отношении массы шаров к массе загрузки 6:1. По данным химического анализа после 400 с МА намола (элементарное железо, которое появляется в образце в результате самоистирания шаров и барабана мельницы) составлял около 1 мас. % Fe.

Исходную золу анализировали на содержание стеклофазы методом селективного кислотного растворения золы в 1%-ном растворе HF (Singh G.V.P., Bhagath et al., 2019). Для этого 0.7 г золы добавляли к 70 мл 1 % раствора HF в тefлоновом стакане и перемешивали в течение 4.5 ч при температуре 20–22 °С. Затем суспензию фильтровали, нерастворившийся остаток на фильтре промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °С 12 ч. Общее содержание стеклообразной фазы определяли по разнице между массой исходной навески золы и массой нерастворившегося остатка.

Для образцов исходной золы уноса и золы, механоактивированной 180 и 400 с, приняты обозначения: ЗУ-исх., ЗУ-180 и ЗУ-400 соответственно.

При синтезе геополимеров в качестве щелочного активизатора применяли ЖС с модулем $m = 1.79$. Порошки исходной или механоактивированной золы вручную смешивали с жидким стеклом, количество которого брали из расчета 5.0 мас. % Na_2O от массы сухой золы. Для получения теста пластичной консистенции добавляли необходимое количество воды, водотвердое отношение (В/Т) для всех образцов составляло 0.25–0.29. Из полученного теста изготавливали образцы размером $1.41 \times 1.41 \times 1.41$ см, для твердения которых применяли влажные условия (относительная влажность 95–100 %) с применением и без применения гидротермальной обработки при атмосферном давлении (ГТО). ГТО при 80–85 °С проводили по режиму «2 + 5 + 24»: нагрев в течение 2 ч до 80–85 °С, далее выдержка при этой температуре 5 ч и остывание в камере до комнатной температуры. После остывания дальнейшее твердение проходило при указанной влажности и температуре 20 ± 2 °С. Для изучения механических свойств полученные образцы испытывали на сжатие с использованием гидравлического пресса ПГМ-100МГ4-А (СКБ «Стройприбор», г. Челябинск).

Результаты и их обсуждение

Одним из основных факторов, определяющих реакционную активность золы, является содержание в ней стеклообразных фаз (Zhang, 2016). В исходной золе содержание стеклофазы составляет 52.2 мас. %. За счет МА реакционноспособными могут стать также кристаллические компоненты золы – кварц, муллит, оксиды железа. По данным РФА (рис. 1) в результате механической обработки золы в центробежно-планетарной мельнице до удельной поверхности $8.87 \text{ м}^2/\text{г}$ наряду с интенсивным диспергированием происходит уширение рефлексов кварца, муллита, магнетита и гематита, что связано с уменьшением размеров кристаллитов и ростом микродеформаций решеток.

За счет МА в течение 400 с содержание реакционноспособных растворимых компонентов золы увеличивается от 52.2 мас. % (исходная зола) до 65.8 мас. % (механоактивированные образцы), т. е. почти на 30 % (табл. 2). Как отмечено выше, в отличие от кремния и алюминия, практически все железо в золе в результате переходит потенциально активную форму (Kalinkin et al., 2021).

Ранее проведенными исследованиями геополимеров (шлакощелочных вяжущих) на жидком стекле установлено, что наилучшие гидравлические свойства эти материалы проявляют при модуле ЖС 1.5–2.0 и В/Т, обеспечивающем удобоукладываемость теста (Гуревич, 1996). Учитывая эти данные,

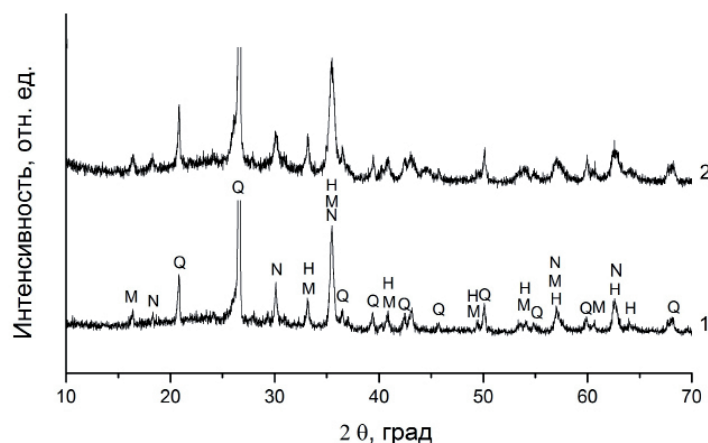


Рис. 1. Рентгенограммы исходной золы (1) и золы после 400 с МА (2). Твердые фазы: Q – α -кварц SiO_2 (PDF 46-1045), M – муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (PDF 15-776), N – магнетит Fe_3O_4 (PDF 19-629), H – гематит Fe_2O_3 (PDF 33-664).

Fig. 1. XRD patterns of the original fly ash (1) and fly ash after 400 s of MA (2). Solid phases: Q – α -quartz SiO_2 (PDF 46-1045), M – mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (PDF 15-776), N – magnetite Fe_3O_4 (PDF 19-629), H – hematite Fe_2O_3 (PDF 33-664).

было выбрано ЖС с $m = 1.79$. Количество ЖС, необходимое для получения приемлемой прочности при сжатии ($R_{\text{сж}}$), определяли экспериментально (табл. 3).

Таблица 2. Содержание реакционноспособных растворимых компонентов в исходной и механоактивированной золе ($S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность золы)

Table 2. Content of reactive soluble components in the initial and mechanically activated fly ash ($S_{\text{уд}}$ – specific surface area of fly ash)

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Растворимые компоненты, мас. %
ЗУ-исх.	2.46	52.2
ЗУ-180	7.35	63.2
ЗУ-400	8.87	65.8

Таблица 3. Прочность при сжатии геополимеров ($R_{\text{сж}}$) на основе золы, механоактивированной 400 с, и жидкого стекла с модулем 1.79 без применения и с применением ГТО (% Na_2O – содержание Na_2O в жидком стекле по отношению в массе золы)

Table 3. Compressive strength of geopolymers ($R_{\text{сж}}$) based on fly ash mechanically activated with 400 s and liquid glass with modulus 1.79 with application of heat treatment (% Na_2O – Na_2O content in liquid glass in relation to mass of fly ash)

№ обр.	Na ₂ O, %	В/Т	R _{сж} через сут, МПа			
			1	7	28	180
Твердение во влажных условиях без ГТО						
Ф-67	2	0.28	0.7	1.1	1.3	2.6
Ф-68	3	0.27	1.2	1.7	2.5	3.8
Ф-69	5	0.28	18.1	36.8	31.8	51.2
Ф-70	7	0.29	16.8	40.0	41.4	67.1
Твердение во влажных условиях с предварительной ГТО						
Ф-77	2	0.28	1.4	1.3	1.5	2.2
Ф-78	3	0.27	3.1	3.0	2.5	3.5
Ф-79	5	0.28	40.5	31.0	35.0	59.6
Ф-80	7	0.29	83.6	68.5	76.4	90.5

Из таблицы 3 видно, что минимальное количество ЖС для получения прочности 50–60 МПа составляет 5 % Na_2O , дальнейшее увеличение расхода жидкого стекла нерационально, поскольку это приводит к появлению высолов, отрицательно влияющих на физико-механические характеристики геополимеров.

При этих параметрах синтеза исследовали влияние продолжительности МА (тонкости помола золы) и условий твердения материала на $R_{сж}$ изготовленных геополимеров (табл. 4).

Таблица 4. Зависимость прочности при сжатии геополимеров ($R_{сж}$) ($m = 1.79$, $Na_2O - 5\%$) от продолжительности МА ($\tau_{МА}$) и $S_{уд}$ золы

Table 4. Dependence of geopolymer compressive strength ($R_{сж}$) ($m = 1.79$, $Na_2O - 5\%$) on MA duration ($\tau_{МА}$) and specific surface area of fly ash ($S_{уд}$)

№ обр.	$\tau_{\text{МА}}, \text{ с}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{кг}$	$R_{\text{сж}}$ через сут, МПа			
			1	7	28	180
Твердение во влажных условиях без ГТО						
Ф-17	0	220	—	0.5	0.6	0.8
Ф-18	60	349	7.3	15.3	26.0	36.9
Ф-19	120	566	14.3	25.5	52.5	54.9
Ф-20	180	774	16.0	25.8	51.8	59.4
Ф-21	270	887	20.6	35.0	44.9	69.9
Ф-22	400	936	23.0	43.7	47.5	46.4
Твердение во влажных условиях с предварительной ГТО						
Ф-43	0	220	4.5	4.4	4.8	8.7
Ф-44	60	349	37.4	36.4	43.9	42.4
Ф-45	120	566	46.0	37.9	39.7	45.3
Ф-46	180	774	51.1	53.8	52.8	50.0
Ф-47	270	887	53.1	56.9	55.2	65.1
Ф-48	400	936	43.2	58.3	42.3	53.9

Из данных таблицы 4 видно, что с увеличением продолжительности МА растет $S_{уд}$ и прочность образцов, твердевших как при нормальных, так и при гидротермальных условиях. В ранние сроки твердения $R_{сж}$ образцов с применением ГТО заметно выше, чем при нормальном твердении без ГТО: в возрасте 1 сут в среднем на 170 %, в возрасте 7 сут – на 80 %. К 180 сут $R_{сж}$ практически выравнивается, достигая 50–70 МПа.

Представляет интерес проследить влияние модуля жидкого стекла на прочность геополимеров на основе высокожелезистой золы АТЭЦ, синтезированных в одинаковых или близких условиях. На рисунке 2 представлены результаты этой работы (ЖС с $m = 1.79$), а также данные, полученные нами ранее с применением в качестве щелочного агента раствора NaOH, $m = 0$ (Kalinkin, 2021) и ЖС с модулем 1.43 и 3.18 (Калинкин и др., 2020). Для получения всех геополимеров была использована высокожелезистая зола, механоактивированная 180 с, твердение проводили во влаж-

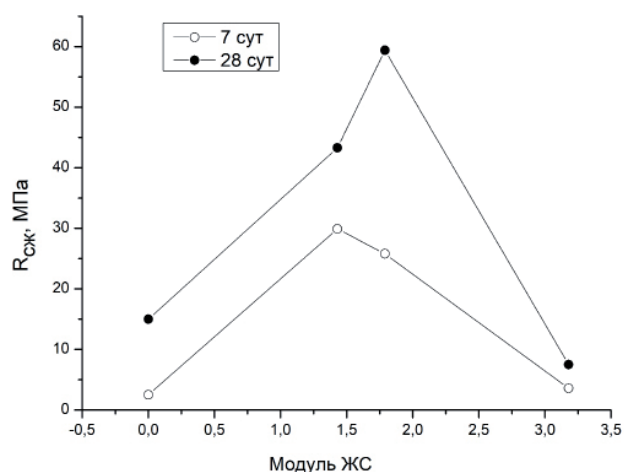


Рис. 2. Прочность при сжатии геополимеров на основе высокожелезистой золы АТЭЦ в возрасте 7 и 28 сут в зависимости от модуля ЖС. Время МА золы – 180 с, условия твердения – нормальные.

Fig. 2. Compressive strength of geopolymers based on high-iron Apatitskaya TPP fly ash at the age of 7 and 28 days depending on liquid glass modulus. MA time of fly ash = 180 s, curing was at normal conditions.

ных условиях без ГТО. Для всех геополимеров на жидком стекле его расход составил 5 % Na_2O , в случае гидроксида натрия расход был равен 6.3 % Na_2O по отношению к массе золы. Из приведенных на рисунке 2 данных следует, что, как и для шлакощелочных вяжущих, максимальная прочность при нормальном твердении, вероятно, соответствует $m = 1.5\text{--}2.0$. Для геополимеров на основе высокожелезистой золы с применением ГТО для определения оптимального модуля ЖС необходимы дополнительные исследования.

Ранее для выяснения роли повышенного содержания железа в золе нами было проведено сравнение прочности геополимеров на основе низкокальциевой высокожелезистой золы и низкокальциевой золы с меньшим содержанием железа (около 9 % Fe_2O_3) и близким содержанием кремния и алюминия (Kalinkin et al., 2021). В обоих случаях золу механоактивировали в одинаковых режимах, в качестве щелочного агента использовали раствор NaOH с одинаковым расходом и твердение проводили в нормальных условиях. Показано, что высокое содержание железа в золе, в целом, не оказывает отрицательного влияния на прочность геополимеров. На ранних стадиях твердения (7 сут) прочность геополимеров снижалась, но с увеличением возраста образцов положительный вклад Fe в прочность заметно возрастал, а первоначальное отставание в прочности в значительной степени компенсировалось. К 28 сут прочность геополимеров на высокожелезистой золе даже несколько превышала таковую для менее железистой золы. Это объясняется относительно низкой реакционной способностью высокожелезистой золы в начальный период геополимеризации. В дальнейшем железо постепенно растворяется и принимает участие в формировании геополимерной матрицы (Kalinkin et al., 2021).

С учетом результатов еще одной нашей работы (Калинкин и др., 2021), полученные данные (табл. 4) позволяют провести аналогичное сравнение для геополимеров на указанных двух золах (высоко и менее железистой) при использовании ЖС как щелочного агента и нормальных условий твердения (рис. 3). МА обеих зол проводили в одинаковом режиме в течение 180 с. Для синтеза геополимеров на основе менее железистой золы применяли ЖС с близким модулем $m = 2.05$ (Калинкин и др., 2021). Данные, представленные на рисунке 3, полностью подтверждают вывод, сделанный при сравнении геополимеров, синтезированных с применением щелочи (Kalinkin et al., 2021) – повышенное содержание железа в золе не является негативным фактором в геополимерном синтезе, наоборот, в средние и дальние сроки твердения этот фактор может способствовать росту прочности по сравнению с геополимерами на основе менее железистой золы.

На рисунке 4 приведены ИК-спектры геополимеров на основе золы, механоактивированной 400 с, и жидкого стекла с $m = 1.79$ с применением ГТО в возрасте 7 сут. Отчетливо видно, что полоса антисимметричных валентных колебаний T-O-Si ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ для образцов с расходом жидкого стекла 2 и 3 % Na_2O (кривые 1 и 2) нерасщеплена. Вместе с тем, для образцов с расходом жидкого стекла 5 и 7 % Na_2O (кривые 3 и 4) наблюдается отчетливое расщепление

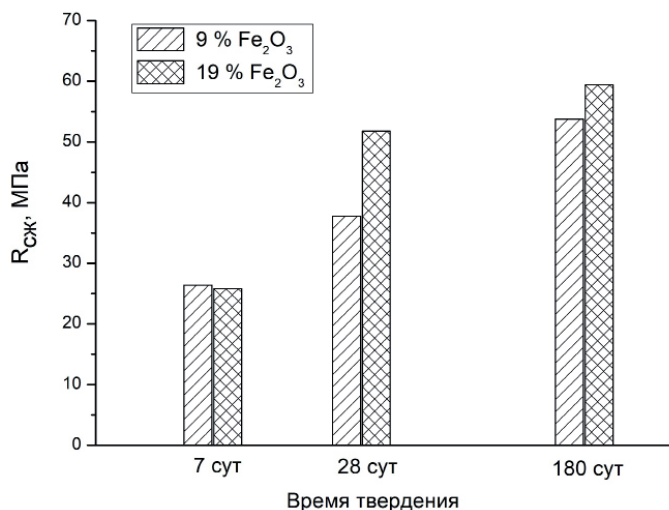


Рис. 3. Прочность при сжатии геополимеров на основе высокожелезистой (19 % Fe_2O_3) и менее железистой (9 % Fe_2O_3) зол АТЭЦ в возрасте 7, 28 и 180 сут. Время МА каждой золы – 180 с, расход ЖС – 5 % Na_2O , условия твердения – нормальные. Для геополимеров на основе высокожелезистой золы модуль ЖС $m = 1.79$, менее железистой – $m = 2.05$.

Fig. 3. Compressive strength of geopolymers based on high-iron (19 % Fe_2O_3) and less iron (9 % Fe_2O_3) fly ashes of Apatitskaya TPP at the age of 7, 28 and 180 days. MA time of each fly ash – 180 s, content in liquid glass – 5 % Na_2O , normal hardening conditions. For geopolymers based on high iron fly ash the liquid glass modulus $m = 1.79$, for less iron fly ash – $m = 2.05$.

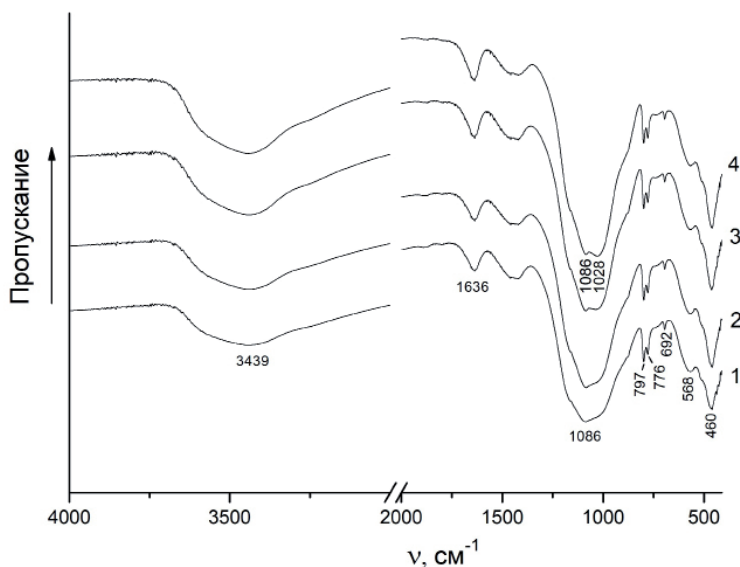


Рис. 4. ИК-спектры геополимеров на основе золы, механоактивированной 400 с, и ЖС с модулем 1.79 с применением ГТО в возрасте 7 сут % Na₂O – 2 (1), 3 (2), 5 (3) и 7 (4).

Fig. 4. IR-spectra of geopolymers based on fly ash mechanically activated for 400 s and liquid glass with modulus 1.79 using heat treatment at 7-day age. % Na₂O – 2 (1), 3 (2), 5 (3) and 7 (4).

(рис. 5б) по сравнению с геополимером, синтезированным при расходе жидкого стекла 3 % Na₂O (рис. 5а).

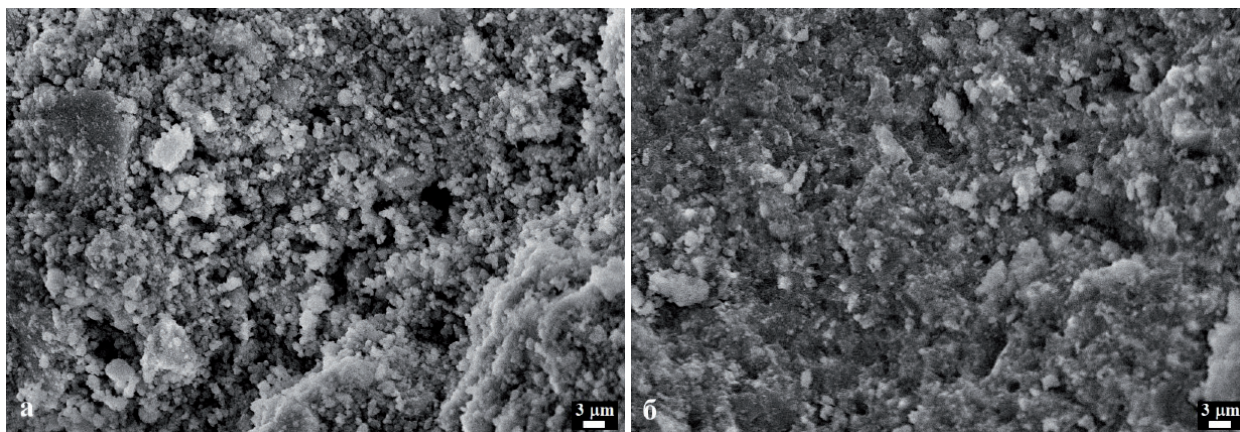


Рис. 5. СЭМ-изображения геополимеров на основе золы, механоактивированной 400 с, и ЖС с модулем 1.79 с применением ГТО в возрасте 28 сут % Na₂O – 3 (а), 5 (б).

Fig. 5. SEM images of geopolymers based on fly ash mechanically activated for 400 s and liquid glass with modulus 1.79 using heat treatment at 28-day age % Na₂O – 3 (a), 5 (b).

Заключение

Получены геополимеры с применением высокожелезистой (19.3 мас. % Fe₂O₃) золы уноса Апатитской ТЭЦ и жидкого стекла с модулем 1.79. Для увеличения реакционной способности золы применялась ее МА в центробежно-планетарной мельнице АГО-2. Образцы твердели при нормальных условиях с применением и без применения ГТО. Установлено, что в результате МА в течение 400 с содержание реакционноспособных растворимых компонентов золы возрастает почти на 30 %, что заметно повышает прочностные свойства геополимеров.

этой полосы с появлением пика в низкочастотной области (1028 см⁻¹). В согласии с данными по прочности (табл. 3) это указывает на образование цементирующей фазы, натрийсодержащего алюмосиликатного гидрогеля (N-A-S-H геля), и может быть объяснено замещением Si на Al в кремний-кислородных тетраэдрах (Lee et al., 2003).

На рисунке 5 представлены СЭМ-изображения геополимеров на основе золы, механоактивированной 400 с, и жидкого стекла с модулем 1.79 с применением ГТО в возрасте 28 сут с расходом жидкого стекла 3 и 5 % Na₂O. В согласии с данными ИК-спектроскопии (рис. 4) и прочностными характеристиками (табл. 3) геополимер, полученный при расходе жидкого стекла 5 % Na₂O, имеет более однородную малопористую структуру

Количество ЖС для достижения прочности 50 МПа и более должно быть не меньше 5 % Na_2O в ЖС по отношению к массе золы, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и СЭМ. Увеличение расхода жидкого стекла до 7 % Na_2O и более может привести к появлению высолов, отрицательно влияющих на физико-механические свойства геополимеров.

Для геополимеров на основе высокожелезистой золы с применением нормальных условий твердения (без ГТО) максимальная прочность при сжатии отвечает модулю ЖС $m = 1.5\text{--}2.0$. Применение ГТО способствует существенному росту ранней прочности: на 170 %, в возрасте 1 сут и на 80 % в возрасте 7 сут. Для геополимеров, полученных с использованием и без использования ГТО, в возрасте полугода прочность выравнивается, достигая 50–70 МПа при времени МА золы 180–400 с.

Показано, что повышенное содержание Fe в низкокальциевой золе не влияет отрицательно на прочность геополимеров. Более того, в средние и дальние сроки твердения этот фактор может повышать прочностные характеристики по сравнению с геополимерами на основе менее железистой золы.

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMEZ-2022-0018.

Литература

1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.
2. Гуревич Б.И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН, 1996. 179 с.
3. Гуревич Б.И., Макаров В.Н., Тюкавкина В.В. Известково-золенный цемент, содержащий золу Апатитской ТЭЦ // Сб. трудов конференции «Химия строительных материалов» Апатиты, 1-4 апреля 2003. КНЦ РАН. 2003. С. 129–131.
4. Калинин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Залкинд О.А. О гидратации механоактивированной низкокальциевой золы ТЭС // Химия в инт. уст. развития. 2018. Т. 26. № 4. С. 395–402.
5. Калинин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Залкинд О.А., Иванова А.Г., Кругляк Е.А. Получение геополимеров с использованием механоактивированной смеси золы уноса с кальцитом и жидкого стекла // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. 18. С. 193–197. <https://doi.org/10.31241/FNS.2021.18.035>.
6. Калинин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Семушин В.В., Залкинд О.А. Синтез геополимеров на основе золы уноса с применением механоактивации // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. С. 241–245. <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.045>.
7. 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.
8. Крашенинников О.Н., Пак А.А., Бастрьгина С.В. Использование золоотходов для получения бетонов // Экология промышленного производства. 2007. № 2. С. 48–56.
9. Макаров В.Н., Крашенинников О.Н., Пак А.А., Боброва А.А., Трупилов М.Ю. Физико-химические аспекты комплексного использования золошлаковых смесей тепловых электростанций. Апатиты. Изд-во: КНЦ АН СССР, 1991.
10. Пак А.А., Крашенинников О.Н., Сухорукова Р.Н. Газобетон на основе техногенного сырья Кольского горно-промышленного комплекса. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН, 2000. 84 с.
11. Цырятьева А.В., Гуревич Б.И., Белогурова Т.П. Исследование золы гидроудаления Апатитской ТЭЦ в качестве компонента вяжущего // Материалы международного совещания «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья». Иркутск. 2015. С. 444–446.
12. Daux V., Guy C., Advocat T., Crovisier J.-L., Stille P. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90 °C: role of aqueous silicon and aluminium // Chem. Geol. 1997. V. 142. P. 109–126. [doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00079-X).
13. Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements // Fuel. 2003. V. 82. P. 2259–2265. [doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7).
14. Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Semushin V.V. Synthesis of geopolymers based on mechanically activated low-calcium iron-rich fly ash // Environ. Prog. Sustainable Energy. 2021. e13733. <https://doi.org/10.1002/ep.13733>.
15. Kaze R.C., à Moungam L.M.B., Djouka M.L.F., Nana A., Kamseub E., Chinje Melo U.F., Leonelli C. The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization // Appl. Clay Sci. 2017. V. 138. P. 48–62. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.040>.

16. Lee W.K.W. Deventer J.S.J.V. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates // *Langmuir*, 2003. V. 19. P. 8726–8734. <https://doi.org/10.1021/la026127e>.
17. Lemougna P.N., MacKenzie K.J.D., Jameson G.N.L., Rahier H., Chinje Melo U.F. The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy study // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 5280–5286. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7319-4>.
18. Singh G.V.P. Bhagath, Kolluru V.L. Subramaniam. 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. doi.org/10.1080/21650373.2018.1520657.
19. Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. A139. P. 506–513. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044.
20. Ye N., Chen Y., Yang J., Liang S., Hu Y., Hu J. et al. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers // *Cem. Concr. Res.* 2017. V. 101. P. 123–130. doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.027.
21. Zuhua Zhang, John L. Provis, Jin Zou, Andrew Reid, Hao Wang. Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture // *Cem Concr Res.* 2016. V. 85. P.163–173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.007>.