PolotskSU

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ

«ПОЛОЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 67.09.91:67.09.31

№ ГР20180571

Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

проректор по научной работе

_____ Д.О. Глухов

«__» _____ 2018 г.

м.п.

ОТЧЕТ

о научно-исследовательской работе

Безобжиговое щелочное вяжущее на основе отвальной золошлаковой смеси ТЭС

(заключительный)

Руководитель НИР, к.т.н. Парфенова Л.М.

подпись

«___»_____ 2018 г.

Новополоцк 2018

PolotskSU

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель,
канд. техн. наук, доцент _____ Л.М. Парфенова

Младший научный сотрудник
ОСНИ, аспирант _____ Е.А. Разуева
(ответственный исполнитель,
математическая обработка,
введение, основной раздел, заключение)

Нормоконтролер _____ Л.В. Ищенко

PolotskSU

РЕФЕРАТ

Отчет 42 с., 11 рис., 10 табл., 63 ист.

ЗОЛОШЛАКОВАЯ СМЕСЬ, БЕЗОБЖИГОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ, ЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ, ГИДРОКСИД НАТРИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ.

Объект исследований: отвальная золошлаковая смесь Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск Витебской области.

Цель работы: разработка решений о перспективности переработки золошлаковых отходов ТЭС, работающих на местных видах топлива.

Методы исследования: химический анализ отвальной золошлаковой смеси по ГОСТ 10538. Удельная поверхность по ГОСТ 310.2. Рентгеноструктурный анализ определен на рентгеновском дифрактометре типа D8 Advance Bruker AXS (Германия) с минимальным шагом сканирования – 0,001°. Микроструктура определяться на

Область применения: проведенные исследования будут востребованы при разработке ресурсо- и энергосберегающей технологии производства безобжигового щелочного вяжущего с использованием местных сырьевых ресурсов, золошлаковых отходов ТЭС, работающих на торфе и древесной щепе. Переработка зольных отходов позволит решить проблему загрязнения окружающей среды, путем сокращения площадей золошлакоотвалов. Предлагаемая, энергосберегающая технология получения вяжущего позволит расширить сырьевую базу для производства бетонов различного назначения и добиться снижения стоимости строительства.

Экономическая эффективность или значимость работы: представленные исследования направлены на развитие одного из наиболее перспективных направлений - утилизация золошлаковых отходов при производстве безобжиговых щелочных вяжущих и получение бетонов на их основе, благодаря чему может быть достигнуто снижение стоимости строительства, затрат энергоресурсов и капитальных вложений.

Прогнозные предложения о развитии объекта исследования: полученные, в ходе выполнения научно-исследовательской работы, результаты свидетельствуют о необходимости продолжения проведения исследований в этом направлении.

PolotskSU

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
1 ЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ 7
1.1 Химический состав и физические свойства золошлаковых материалов 7
1.2 Механизм структурообразования щелочных вяжущих 11
1.3 Щелочные активаторы твердения золошлаковых материалов 14
1.4 Механоактивация золошлаковых отходов 18
1.5 Применение торфа на энергопредприятиях Республики Беларусь 21
2 ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ 24
3 АКТИВАЦИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ БЕЛОРУССКОЙ ГРЭС 27
3.1 Оптимизация концентрации щелочного активатора для геополимерного вяжущего 27
3.2 Щелочная реакционная способность механоактивированной золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС 30
3.3 Влияние продолжительности механической активации золы на выбор концентрации щелочного активатора 32
3.4 Влияние температурной обработки на активность геополимерного вяжущего 34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 36
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 37

PolotskSU

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий отчет составлен по результатам исследований, выполненных в соответствии с научным заданием аспирантского гранта № ГБ 0618 "Безобжиговое щелочное вяжущее на основе отвальной золошлаковой смеси ТЭС".

В Республике Беларусь наиболее широкое применение среди местных видов топлива получил торф. До 1960 года он был основным видом топлива, на котором работало большинство электростанций. В 1974 году максимальная добыча торфа в Беларуси составила 16,8 млн. т, из них 9,1 млн. т топливного торфа и 7,7 млн. т торфа для нужд сельского хозяйства. В последующие годы произошла постепенная переориентация объектов энергетики, населения Беларуси с заменой торфа на другие виды топлива, в частности, газ и мазут. А к концу 80-х годов планомерно торф исключается из теплоэнергетики. Вследствие чего объемы добычи торфа и производство брикетов резко сократилось. В 2001 году эти показатели составляли, соответственно, 2,0 и 1,1 млн. тонн [1].

Мощным рычагом развития торфяной промышленности в Беларуси стал 2008 год, когда оздоровление и дальнейшее развитие отрасли было определено Государственной программой «Торф», согласно которой к 2020 г. доля торфа должна составить 4,3% от общего первоначального котельно-печного топлива [2].

В настоящее время энергетические установки, работающие на местных видах топлива, построены в Жодино, Пинске, Осиповичах, Вилейке, Лунинце, Бобруйске, Пружанах, Речице, Барани, Витебске и других городах. В г.п Ореховск Витебской области на Белорусской ГРЭС в 2006 году введен в эксплуатацию энергоблок, работающий на топливной смеси из торфа и древесной щепы [3, с. 125].

Вопросы обращения с отходами от сжигания твердого топлива в последние годы привлекают все большее внимание исследователей. С одной стороны, это связано с необходимостью использования земель, занятых золоотвалами, под инфраструктуру расширяющихся городов, с другой – с увеличением объемов образующейся золы вследствие вовлечение местных ресурсов (торфа, древесных и других отходов) в топливно-энергетический баланс страны [3, с.124].

Очевидно, что количество зол-уноса и золошлаковых смесей, получаемых при сгорании торфа и древесной щепы на Белорусской ГРЭС, будет непрерывно возрастать. В связи с этим становится актуальным изучение возможности получения вяжущего щелочной активации на основе торфо-древесных золошлаковых отходов.

В связи с этим исследования, направленные на изучение химического и фазового состава торфо-древесной золы ТЭС и получение на его основе безобжигового вяжущего

щелочной активации, с последующем определением оптимальной области применения вяжущего, исходя из характеристик его состава и свойств, является актуальным направлением научных исследований.

PolotskSU

PolotskSU

1 ЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

1.1 Химический состав и физические свойства золошлаковых материалов

При сжигании твердых видов топлива в топках тепловых электростанций образуются зола в виде пылевидных остатков и кусковой шлак, а также золошлаковые смеси. Они являются продуктами высокотемпературной (1200–1700 °С) обработки минеральной, несгорающей части топлива [4, с. 57; 5, с. 19; 6, с. 47].

Зола – несгорающий остаток с зернами мельче 0,16 мм, образующийся из минеральных примесей топлива при полном его сгорании и осажденный из дымовых газов золоулавливающими устройствами [6, с. 32].

Химический и минерально-фазовый состав золы, ее строение и свойства зависят от состава минеральной части топлива, от режима его сжигания и теплотворной способности, от способа улавливания и удаления золы и шлака, от места их отбора.

Согласно ГОСТ 25818-91 [7, с. 4] золы по виду сжигаемого угля подразделяют на: антрацитовые, образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита и тощего каменного угля (А); каменноугольные, образующиеся при сжигании каменного, кроме тощего, угля (КУ); буроугольные, образующиеся при сжигании бурого угля (Б).

Химический состав зол колеблется в зависимости от месторождений углей. Примерное содержание основных оксидов в золах различных ТЭС: 35-60% SiO2, 15-35% Al2O3, 1-20% Fe2O3, 1-30% CaO и небольшое количество MgO, SO3, щелочей и других соединений.

Известно, что основными характеристиками химического состава зол служат модуль основности M_0 - отношение массовых долей основных оксидов к суммарному содержанию кислых оксидов, и силикатный модуль M_c, выражающийся отношением реакционноспособного диоксида кремния к суммарному содержанию оксидов алюминия и железа. Для основных шлаков и зол $M_0 > 1$, для слабокислых - $M_0 = 0{,}9 - 1{,}0$, для кислых - $M_0 = 0{,}6 - 0{,}9$, а для сверхкислых - $M_0 < 0{,}6$. Однако более целесообразно, согласно работам П.И. Боженова [8, с. 62], вместо модуля основности применять коэффициент основности $К_{осн}$, который имеет вид:

$$К_{осн} = \frac{(CaO + 0{,}93MgO + P_2O) - (0{,}55Al_2O_3 + 0{,}35Fe_2O_3 + 0{,}7SO_3 + 1{,}27CO_2)}{0{,}93SiO_2}$$

В зависимости от химического состава золы подразделяются на (низкокальциевые) кислые, содержащие до 10% оксида кальция, и высококальциевые (основные), содержащие оксида кальция более 10 % по массе. Соотношение компонентов золы предопределяет ее активность и вяжущие свойства. Наличие свободных оксидов кальция и магния является

PolotskSU

основным критерием, определяющим способность золы и шлака проявлять вяжущие свойства [9].

Подход к оценке химического состава золошлаковых материалов в разных странах различен. Согласно европейским нормам EN 197–1 золу считают кислой, если в ней содержание активного CaO менее 10 % по массе, и основной, если активного CaO более 10%. Химически активным оксидом кальция (CaO) является та фракция оксида кальция, которая при нормальных условиях затвердевания цемента может формировать гидраты силиката кальция или гидраты алюмината кальция. Для оценки этой фракции общее содержание оксида кальция сокращается за счет фракции, соответствующей карбонату кальция (CaCOз), на базе измеренного содержания диоксида углерода (CO2), и фракции, соответствующей сульфату кальция (CaSO4), на базе измеренного содержания сульфата кальция (SO3) после вычитания SO3, поглощенного щелочами.

В американском стандарте ASTM C 618 золы относят к кислым, если в них сумма кислотных оксидов (SiO2 + Al2O3 + Fe2O3) более 70%, и к основным, если эта сумма меньше 70%, но больше 50%. В России и Беларуси по ГОСТ 25818-91 золы-уноса относят к кислым, если содержание оксида кальция не превышает 10%, и к основным, если оксид кальция содержится в количестве более 10% по массе, в том числе содержание свободного оксида кальция CaOсв – не более 5 %. Классификация, основанная на наличии свободного оксида кальция, признается более оптимальной, поскольку в ней содержится характеристический признак – наличие CaOсв, принципиально отличающий один тип зол от другого.

Кислые золы состоят в основном из реакционноспособных диоксида кремния SiO2 с массовым содержанием не менее 25% и оксида алюминия AI2O3, при этом содержание оксид кальция не превышает 10%, а массовая доля свободного оксида кальция CaOсв составляет не более 1% [5, с. 43].

Основные золы состоят в основном из реакционноспособных оксида кальция CaO, диоксида кремния SiO2 и оксида алюминия AI2O3. Массовая доля оксида кальция CaO составляет не менее 10% [5, с. 43].

Частицы большинства зол имеют сферическую форму и гладкую остеклованную фактуру поверхности. Однородность частиц различна. Более однородны частицы, состоящие полностью из стекла. Максимальное содержание сферических стекловидных частиц имеют мельчайшие фракции золы. Чем зерна золы крупнее, тем выше в ней содержание агрегированных, шероховатых, пористых частиц. Имеются частицы, внутренняя часть которых не расплавилась и слагается из мельчайших минеральных и коксовых зерен. Встречаются и полые шарики в результате вспучивания стекла в момент

образования частицы. Размер частиц – от нескольких микрон до 50-60 микрон. Могут также образовываться стекловидные частицы неправильной формы. У некоторых частиц поверхность губчатая из-за различного количества пузырьков. Они также могут содержать во внутренней части большое количество кристаллических веществ [10, с. 17].

Кислые золы, как правило, представлены плотными или полыми сферическими частицами или агломератами таких частиц. Иногда они могут выглядеть как полая сфера, наполненная более мелкими частицами золы. Основные золы обычно состоят из смеси сферических и бесформенных кристаллических частиц [9, с. 41].

Соотношение компонентов золы предопределяет ее активность и вяжущие свойства. При этом основным критерием, определяющим вяжущие свойства золы, является наличие свободных оксидов кальция и магния.

В работе [11, с. 114] введены понятия свободной открытой, свободной закрытой и свободной суммарной извести. При этом

$$CaO_{сумсв} = CaO_{открсв} + CaO_{закрсв} \quad (1.1)$$

Содержание свободного оксида кальция в золе пропорционально как ее основности, так и степени предварительного измельчения золы [11, с. 114]. При этом часть свободной извести закрыта для анализа без измельчения золы. Доля вскрываемой при помоле свободной извести может составлять от 30-40 до 90%.

Важнейшими физическими свойствами зол и шлаков ТЭС являются их насыпная и истинная плотность, гранулометрический состав, удельная поверхность, дисперсность [12, с. 153].

Гранулометрический (зерновой) состав пылевидных зол зависит от вида топлива, условий его подготовки, режима сжигания, способа улавливания золы и места ее отбора. Гранулометрический состав зол различен. Размер зерен находится в пределах 1...200 мкм [5, с. 63]. Содержание фракций более 85 мкм не превышает 20%, размером 30...40 мкм – около 50%. Более крупные фракции золы образуются при повышенном содержании в минеральной части топлива оксидов плавней CaO и Fe_2O_3.

В составе золы присутствуют в основном частицы шарообразной формы. Большая часть полностью расплывшихся частиц образует капельки стекла, содержащие газовые пузырьки, замкнутые или, реже, вскрытые у поверхности. Другие, не имеющие правильных очертаний, частицы представлены не расплывшимися при нагревании зернами кварца, ортоклаза, слюды и других минералов. Присутствуют также в золе зерна, представляющие собой смесь стекловидной и кристаллической фаз. В одной и той же пробе золы имеются частицы разнообразной формы – от неправильной, в виде щепы, иглы, до идеально сферической. Максимальное содержание сферических стекловидных частиц имеют

PolotskSU

PolotskSU

мельчайшие фракции золы. Чем крупнее фракция, тем выше в ней содержание агрегированных, шероховатых, пористых частиц [12, с. 156].

Различные фракции золы имеют различную истинную и среднюю плотность. Объясняется это различиями химико-минералогического состава и формы частиц. Плотность золы уменьшается с увеличением содержания коксовых частиц. Количество несгоревших частиц возрастает по мере увеличения крупности зерен [5, с. 157]. Средняя плотность золы составляет 1,74–2,4 г/см3, однако плотность отдельных фракций может значительно отличаться от средних значений. Мелкие частицы топлива при пылеугольном сжигании сгорают на лету. При этом на их поверхности образуется плотная оболочка, а внутри они имеют пористую структуру. Пористостью частиц объясняется малая насыпная плотность золы, которая колеблется в пределах 600–1300 кг/м3. Насыпная плотность зависит от вида топлива и температуры сжигания, обычно увеличиваясь с повышением последней [13, с. 37].

Измерения действительной удельной поверхности золы, выполненные в работе [4, с. 229] по адсорбции азота, показали, что она на порядок выше удельной поверхности цемента. Отмечается, что для золы характерно значительное содержание частиц с мелкими замкнутыми порами, которые являются результатом вспучивания расплавленной минеральной массы газами, выделяющимися при дегидратации глинистых минералов, диссоциации частиц известняка, гипса и органических веществ. Общий объем пор может достигать 60% объема частиц золы.

В работе [14, с. 50] говорится, что при благоприятном сочетании факторов (уровень температуры, время пребывания в зоне высоких температур, вязкость расплавленного стекла, зависящая от химического состава минеральной части топлива, наличия в микрочастице легкоплавких минералов и плавней и др.) в зернах золы образуются относительно крупные поры, диаметр которых лишь ненамного меньше диаметра самой частицы. Высокое содержание микропор в золе и обусловливает высокое значение ее действительной удельной поверхности. С высокой действительной поверхностью золы связаны такие ее свойства, как адсорбционная способность, гигроскопичность, гидравлическая активность.

Удельная поверхность золы составляет 1500–3000 см2/г. Для плотных бетонов рекомендуются [6, с. 86] золы с удельной поверхностью не менее 1000 см2/г, для ячеистых бетонов – не менее 2500 см2/г. У некоторых зол активность может быть повышена при применении дополнительного помола, способствующего разрушению стекловидной оболочки на поверхности зерен.

PolotskSU

Дисперсность золы выражается удельной поверхностью, определяемой методом воздухопроницаемости, а также остатком на ситах при просеивании, этот показатель колеблется от 1000 до 4000 см2/г, во многих случаях он приближается к удельной поверхности цемента. Золы, содержащие большее количество остатков несгораемого топлива, имеют более высокие значения удельной поверхности.

Дисперсность золы зависит от тонкости измельчения пылевидного топлива, с уменьшением последней увеличивается количество несгоревших частиц. Наиболее часто дисперсная зола улавливается электрофильтрами, при этом для различных полей электрофильтров гранулометрический состав золы изменяется [6, с. 89].

1.2 Механизм структурообразования щелочных вяжущих

По мнению довольно большого числа исследователей, на основе зол-уноса и золошлаковых смесей могут быть получены эффективные вяжущие вещества, которые в перспективе могут стать альтернативой портландцементу. Научной основой развития щелочных вяжущих в настоящее время служит концепция геополимеров. Термин «геополимер» был предложен и впервые использован Дж. Давидовичем в 1976 году. Применение термина «геополимер» основано на том, что технология геополимерных вяжущих предусматривает синтез полимерной структуры таких материалов из мономерных силикатных и алюминатных групп. Эти группы способны образовываться при разрушении в щелочных растворах первичной структуры горных пород или промышленных отходов алюмосиликатного состава [15, с. 52].

Первоначально геополимерами считались только материалы, полученные при щелочной активации метакаолина. Однако, учитывая схожесть процессов протекающих при взаимодействии щелочей со шлаками, золами, термически обработанными полевошпатными горными породами и другими алюмосиликатными материалами, в научно-технической литературе вяжущие, полученные на основе этого сырья, также относят к геополимерам.

Геополимерные материалы образуются в ходе реакций геополимеризации алюмосиликатных соединений в сильнощелочной среде (рисунок 1.2.1). Согласно Дж. Давидовичу, реакция получения геополимеров протекает в три стадии [16]:

- на первой стадии происходит растворение оксидов кремния и алюминия в щелочной среде – концентрированном растворе NaOH или KOH;
- на второй – расщепление природных полимерных структур на мономеры;
- на третьей – схватывание и уплотнение в результате превращения мономеров в полимерные материалы.

PolotskSU

В твердеющих геополимерах постепенно образуются трехмерные алюмосиликатные структуры с эмпирической формулой M {-(Si-O)z-Al-O}n·w·H2O, где M – это атомы или катионы K, Na или Ca; n – степень поликонденсации; z равно 1, 2, 3 или более [17].

Структуру материала образуют тетраэдры [SiO4]4- и [AlO4]5- связанные между собой кислородными мостиками. Соединения Si–O–Al замыкаются в цепи и кольца (рисунок 1.2.2). Положительный заряд ионов (Na+, K+, Ca2+) компенсируется отрицательно заряженным четырехкоординатным ионом алюминия.

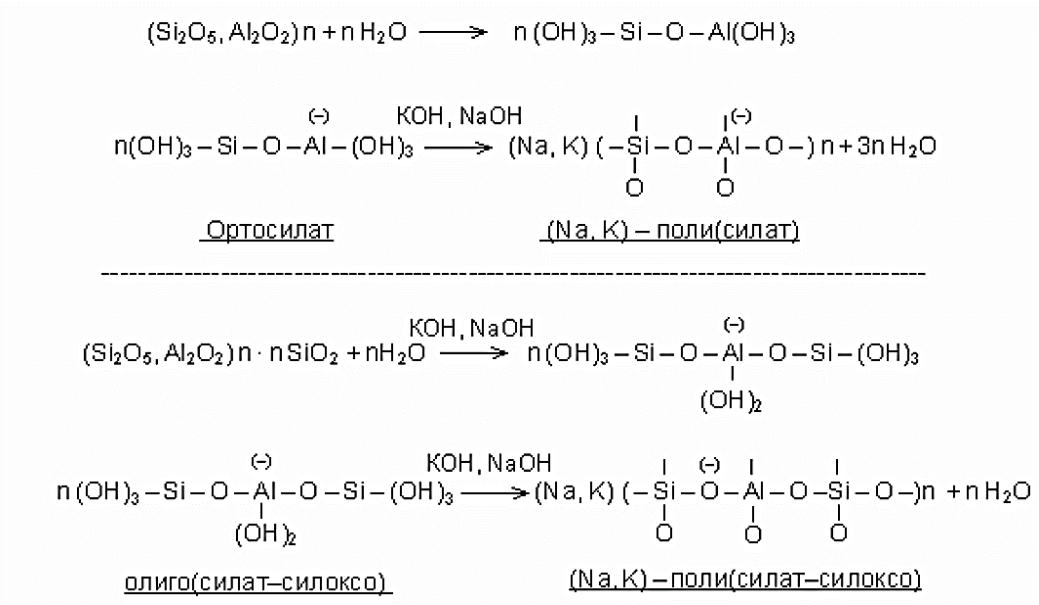


Рисунок 1.2.1 – Реакции геополимеризации алюмосиликатных соединений в сильнощелочной среде [16]

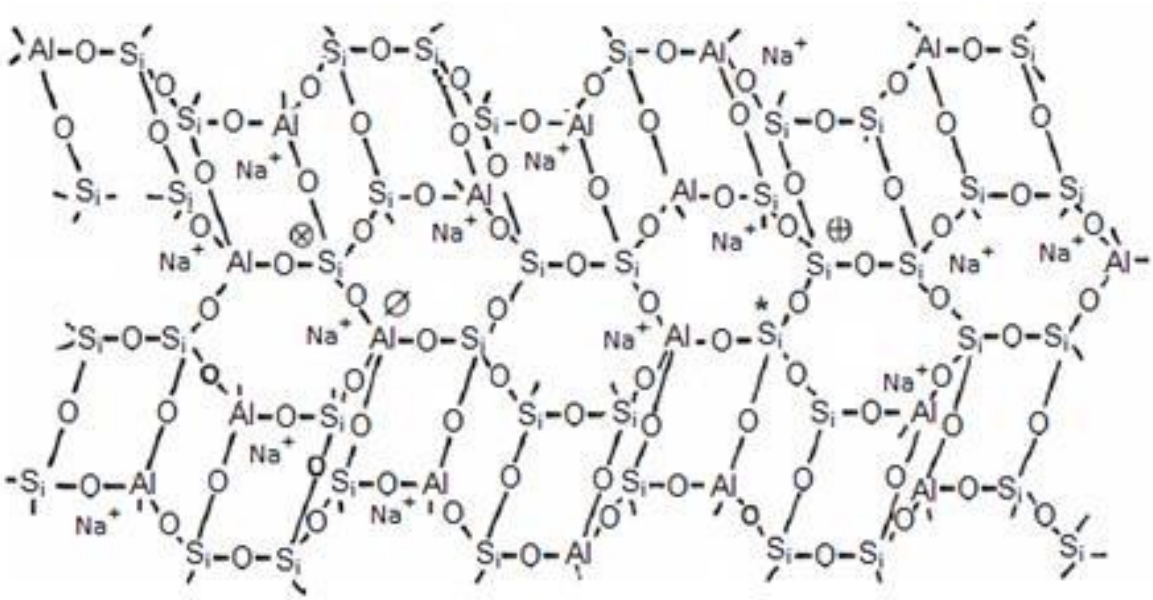


Рисунок 1.2.2 – Структура геополимеров по Дж. Давидовичу [18]

Исследования геополимеров методами термического анализа, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ртутной порометриии и БЭТ позволили [19] уточнить структуру

исследованного материала (рисунок 1.2.3). В порах геополимера содержится вода и катионы натрия или калия химически с ним не связанные. При высушивании они мигрируют на поверхность материала и подвергаются атмосферной карбонизации [19].

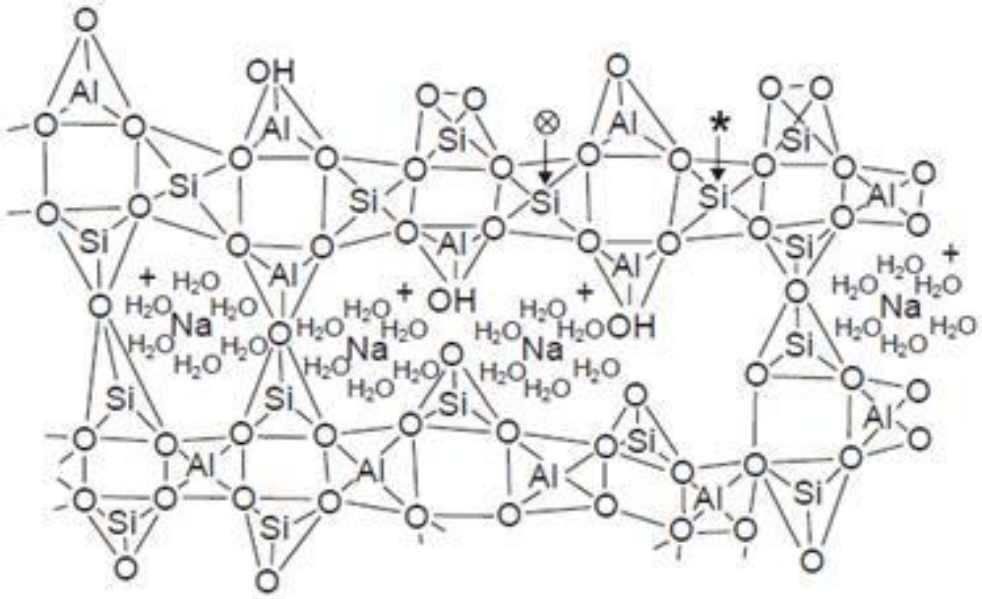


Рисунок 1.2.3 - Модель структуры геополимеров по [19]

Первым этапом структурообразования геополимеров является растворение алюмосиликатного сырья. По данным [20] растворение стекловидного алюмосиликата происходит следующим образом (рисунок 1.3): в начале идет обмен ионов H^+ на Ca^{2+} и Na^+, затем происходит гидролиз алюмосиликатных соединений, разрушение деполимеризованной стекловидной структуры и расщепление соединений кремния и алюминия на мономерные структуры. Так, прочность геополимера [21] на основе метакаолина и жидкого стекла с добавкой гидроксида натрия повышается с уменьшением расхода воды и отношения Na_2O/SiO_2. Методом ЯМР было установлено, что в составах с высоким расходом воды силикат натрия не полностью реагирует с метакаолином, вследствие чего натрий мигрирует к поверхности и вступает в реакцию с CO_2 образуя на поверхности, вероятнее всего Na_2CO_3.

Механизм структурообразования геополимеров, согласно упрощенной модели, предложенной П.Дуксоном [20], заключается в следующем (рисунок 1.2.4): вначале идет обмен ионов H^+ на Ca^{2+} и Na^+ (а), затем гидролиз алюмосиликатных соединений (б), разрушение деполимеризованной стекловидной структуры (в) и расщепление соединений Si и Al, которые переходят в раствор и накапливаются в виде отдельных частиц на поверхности (в мономерной форме). По мере накопления твердых частиц в растворе происходит его полимеризация, так называемая геополимеризация.

PolotskSU

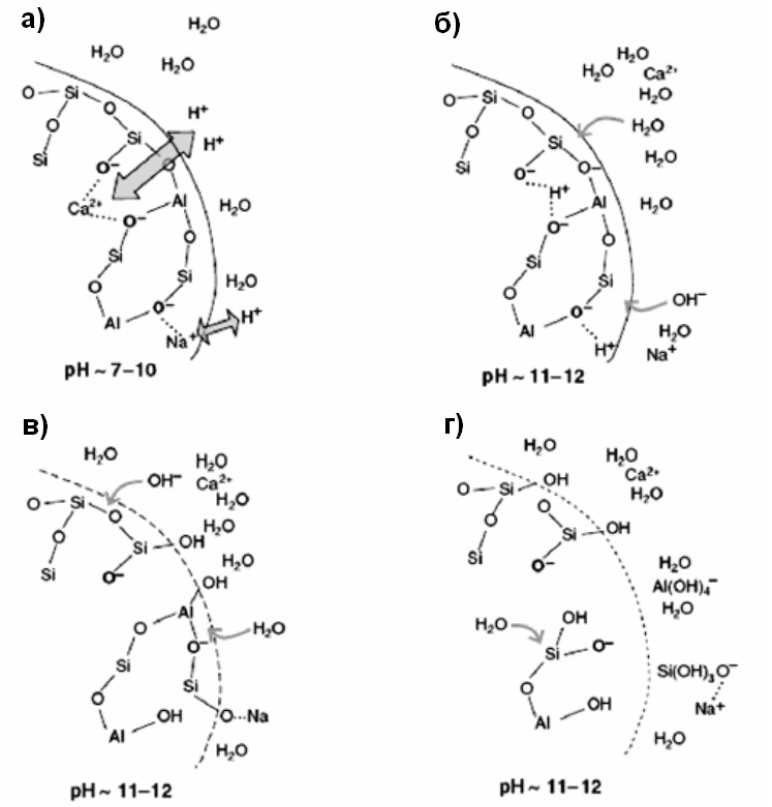


Рисунок 1.2.4 – Механизм растворения стекловидного алюмосиликата на ранней стадии реакции согласно П. Дуксону (элементы Si и Al представлены тетраэдрами, соединенными между собой с помощью атомов кислорода) [20]

1.3 Щелочные активаторы твердения золошлаковых материалов

Аналитический обзор ресурсо- и энергосберегающих технологий строительных материалов на основе минерально-щелочных и геополимерных вяжущих, представленный в работе Ерошкиной Н.А., Коровкина М.О. [22], показал перспективность применения низкокальциевой золы в качестве алюмосиликатного компонента бесклинкерных вяжущих. Низкое содержание активного оксида кальция, способствующего твердению и набору прочности материала, компенсируется дополнительным введением оксида кальция путем щелочной активации. Отмечаются преимущества вяжущих щелочной активации, которые заключаются в возможности использования широкого спектра промышленных отходов и отсутствии энергоемкой операции обжига.

Принципиальным отличием таких вяжущих от известных является высокое содержание щелочного компонента, способствующего синтезу в продуктах гидратации низкоосновных фаз гидросиликатного и щелочного алюмосиликатного состава, обладающих высокой связующей способностью, низкой растворимостью и высокой стойкостью.

PolotskSU

PolotskSU

В работе [22] отмечается вклад В.Д. Глуховского и сотрудников его научной школы. Путем щелочной активации В.Д. Глуховским были получены сначала грунтосиликаты, а затем и шлакощелочные вяжущие [23]. Было установлено, что в качестве активаторов твердения шлаков возможно использование шести групп химических соединений: гидроксиды щелочного металла (MOH), слабые соли кислот (M_2CO_3, M_2SO_3, M_3PO_4, MF), силикаты ($M_2O{\cdot}nSiO_3$), алюминаты ($M_2O{\cdot}nAl_2O_3$), алюмосиликаты ($M_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}(2\text{-}6)SiO_2$), сильные соли кислот ($M_2SO_4$). Наряду с силикатами щелочных металлов могут также применяться карбонаты натрия и калия, фтористый натрий и другие соли щелочных металлов, дающие щелочную реакцию и способные реагировать со стеклофазой [23, с 79].

Рассматривая эти щелочные компоненты, Глуховский В.Д. пришел к выводу, что соединения первых четырех групп могут служить активными компонентами ШЩВ, соединения пятой группы могут быть использованы в качестве добавок, а шестой группы, которые не дают щелочной реакции, как самостоятельные компоненты ШЩВ вообще использовать нельзя!

В то же время в 1959 г. им была высказана мысль о том, что при производстве ШЩВ с использованием не только едких щелочей, но и почти всех солей щелочных металлов, при соответствующих видах тепловой и тепловлажностной обработки, получаются бетоны, обладающие достаточной прочностью и водостойкостью. Основанием для этой мысли явилось предположение, что вследствие разложения солей под действием температурных и влажностных факторов и, в результате их химического взаимодействия с другими компонентами вяжущих, образуются едкие щелочи, вступающие в реакцию с силикатами с образованием соответствующих гидратов.

Синтез водостойких продуктов гидратации системы "шлак-щелочь" может выражаться следующими уравнениями [23]:

$$Na2O{\cdot}2SiO2 \cdot (n+1)H2O + 2CaO \rightarrow 2CaO{\cdot}SiO2 \cdot nH2O + 2NaOH$$

$$2NaOH + Al2O3 + 4SiO2 + nH2O \rightarrow Na2O{\cdot}Al2O3 \cdot 4SiO2{\cdot} (n+1)H2O$$

$$Na2O{\cdot}2SiO2 + x\ Al2O3 + \lambda SiO2 + 2CaO + mH2O \rightarrow Na2O{\cdot}x\ Al2O3{\cdot}ySiO2 \cdot nH2O +$$

$$+ 2CaO{\cdot} (\lambda\text{-}y+2)SiO2\ (m\text{-}n)\ H2O$$

Для получения золощелочных вяжущих на более доступных щелочных компонентах (сода, содовый плав, жидкие стекла) были предложены способы, включающие совместный помол зол или золошлаковых смесей с известью или металлургическими шлаками и портландцементным клинкером. При затворении раствором щелочного компонента эти добавки образуют едкий натр, обеспечивающий гидратацию и твердение золы [22, с. 95].

Эффективность замены щелочи на более безопасные содово-щелочные активаторы в минерально-шлаковых вяжущих была доказана исследованиями, выполненными под

руководством В.И.Калашникова [24]. Благодаря этим исследованиям была разработана технология каустифированных минерально-шлаковых вяжущих. Развивая технологию шлакощелочных вяжущих В.И. Калашников и его ученики, разработали глиношлаковые, минерально-шлаковые, геошлаковые и геосинтетические вяжущие с различным содержанием шлака и осадочных горных пород с прочностью до 200 МПа [24, с. 136].

Исследованиями [25, с.118] установлено, что скорость протекания геополимерных реакций выше, при использовании комплексного активатора твердения на основе силиката натрия в количестве 7…9% и гидроксида натрия в количестве 2…2,5%. Геополимерное вяжущее на основе измельченных магматических горных пород с добавкой 25% доменного шлака с комплексным активатором твердения достигало прочность 60…70 МПа при высокой водостойкости и низком водопоглощении.

Отмечается [25, с.119], что для смешанных вяжущих на основе золы-уноса и шлака, активированных силикатом натрия, предпочтительны нормальные условия твердения, а также низкотемпературная тепловлажностная обработка (20...80ºС) в течение непродолжительного периода времени. На этапе тепловой обработки важно не допускать сухого прогрева, который затрудняет процессы гидратации шлака и снижает прочность геополимерного вяжущего. При использовании в качестве активаторов только щелочей для геополимерных вяжущих на основе золы-уноса или метакаолина следует применять только тепловую обработку, а при наличии в составе добавки шлака могут быть выбраны и нормальные условия твердения, и тепловлажностная обработка.

Современные исследования геополимеров направлены на оптимизацию процессов щелочной и механической активации. В работе Кожуховой Н.И. [26, с. 7] показано, что основными факторами, оказывающими влияние на структуру и свойства материала при получении вяжущих, являются тип и содержание щелочного агента (выраженного в виде молярного соотношения оксидов Na_2O и Al_2O_3 (Na/Al)), обеспечивающего растворение алюмосиликатного компонента для протекания структурообразующих процессов, а также температура термической обработки смеси, способствующая интенсификации процессов растворения аморфной алюмосиликатной составляющей и дальнейшего структурообразования вяжущей системы.

В качестве активатора низкокальциевых зол использовался NaOH. Были установлены рациональная температура 80ºС и оптимальное содержание щелочного компонента в вяжущей системе Na/Al=0,75. Анализ микроструктуры геополимерного вяжущего показал, что при Na/Al = 0,75, в системе отчетливо наблюдается отсутствие непрореагировавших сферических частиц стеклофазы, а также свободного NaOH [26, с. 8].

PolotskSU

PolotskSU

Свойства геополимеров, структура и области их применения зависят от соотношения Si/Al [27]:

– Si/Al = 1 материалы для изготовления кирпича, керамики и других огнестойких изделий;

– Si/Al = 2 материалы для изготовления вяжущих, бетона с низким выделением углекислого газа при производстве, а также материалы для капсулирования ядовитых и токсичных отходов;

– Si/Al = 3 материалы для изготовления оборудования для литейного производства, стекловолокна;

– Si/Al> 3 материалы для изготовления герметизирующих покрытий.

В работе [28] использован материал совместного гидрозолоудаления, при котором зола-унос и шлак гидравлически удаляют в золоотвалы. В качестве активирующего щелочного компонента была выбрана воздушная кальциевая известь с активностью не менее 60%. Использовали добавки – различные алкилиденфосфоновые кислоты. Установлено положительное воздействие механоактивации на золу. Показано, что микросферы золы представляют собой спекшиеся стекловидные алюмосиликатные правильные сферические образования с гладкой поверхностью. После обработки в мельнице такие золосферы разбиваются на части, образуя неровный рельеф. Механически активированные частицы вступают во взаимодействие с известью, проявляя пуццоланические свойства.

Как показывают многочисленные исследования [29], при механической активации материала значительно повышается его реакционная способность, механическая прочность повышается в 1,5-2 раза, улучшаются реологические свойства. Одновременная обработка цементно-зольной и гипсо-зольной смеси в активаторах позволяет использовать золошлаки как вяжущий материал. Одновременный помол шлака с кварцевым песком приводит к повышению стабильности раствора, увеличение механической прочности цементного камня и влияет на время схватывания. В образцах цементного камня, полученных из механически активированных материалов, текстура гидратных новообразований, которые состоят в основном из гидросиликатов и заполняют поровое пространство между негидратованимы частицами и кристаллами новообразований, является более плотной, чем у образцов обычного цементного камня, а пористость снижается на два порядка.

В направлении изучения влияния механической активации на свойства цементного камня установлены следующие закономерности [30-32]: цементный камень, полученный из активированного тампонажного цемента отличается повышенными физико-механическими характеристиками; механоактивация способствует повышению скорости

гидратации и, соответственно, более высокому темпу набора прочности цементного камня; механическая активация влияет на время схватывания и твердения цементного раствора; цементный камень, полученный из активированного цемента, характеризуется более плотной и однородной структурой. По данным [29], использование активации измельчением в планетарной мельнице позволило увеличить прочность цементного камня с добавлением золы-уноса в 3,5-6 раз по сравнению с прочностью образцов цементного камня из материала, полученного с добавлением золы, измельченной в шаровом мельнице.

Комбинированное механическое и химическое активирование позволило авторам работы [28] заменить часть извести известняком, повысив физико-механические характеристики комбинированного вяжущего.

1.4 Механоактивация золошлаковых отходов

Рассматривая механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья, авторы работы [33] приводят три модели для объяснения механохимических реакций: тепловую, теория короткоживущих активных центров и дислокационную. Отмечается, что в тепловой модели механизм механохимических реакций связан с активацией процессов за счет тепла, выделяющегося при трении шаров и частиц вещества. Теория короткоживущих центров активация химических процессов связана со сбросом упругой энергии в момент разрушения твердого тела, разрывом химических связей и образованием короткоживущих активных центров (радикалов с некомпенсированной валентностью). В дислокационной теории считается, что активация происходит за счет энергии выходящих на поверхность дислокаций при пластической деформации частиц измельчаемого вещества. Пластическая деформация приводит к различного рода дефектам и вызывает аморфизацию вещества.

Исследованиями [34,35] показано, что механическая активация изменяет реакционную способность вследствие аккумулирования в измельченном материале 10-30% подводимой механической энергии, изменения кристаллической структуры поверхностного слоя, повышения химической активности материала за счет увеличения удельной поверхности (Sуд) частиц, аморфизации поверхности инертных кристаллов.

Удельная поверхность входит в число основных параметров вяжущих систем, от которых зависит скорость гидратации и формирования структуры и свойств, уровень прочности на разных стадиях твердения, проницаемость искусственного камня и другие показатели [36]. Цементный камень, полученный из активированного цемента, отличается повышенными физико-механическими характеристиками, повышенной скоростью гидратации и, соответственно, более высокому темпу набора прочности цементного камня.

PolotskSU

PolotskSU

В образцах цементного камня, полученных из механически активированных материалов, текстура гидратных новообразований, которые состоят в основном из гидросиликатов и заполняют поровое пространство между негидратированными частицами и кристаллами новообразований, является более плотной, чем у образцов обычного цементного камня, а пористость снижается на два порядка [37-39].

Эффективность механической активации портландцемента зависит от его исходной активности. Наиболее механоактивируемыми вяжущими являются портландцементы, имеющие гидравлическую активность 8-30 МПа [4].

Известно, что при помоле цементного клинкера до высокой удельной поверхности регулируют гранулометрический состав вяжущего материала для обеспечения высокой прочности цементного камня. Чем выше содержание в цементе фракций 3-30 мкм, тем более высокое качество вяжущего. В обычных цементах содержание данной фракции не превышает 40-50%, в высокомарочных – 55 - 65%, а в особо прочных составляет свыше 70% [41].

Установлено [42], что с увеличением удельной поверхности (Sуд) активность шлаков возрастает в большей степени, чем портландцемента. В зависимости от основности шлака и вида щелочных затворителей силикатных и несиликатных – при увеличении Sуд от 200 до 600 м2 /кг активность шлакощелочных вяжущих (ШЩВ) увеличивается от 30% до 3-х раз, а коэффициент фильтрации камня вяжущего уменьшается до 9-ти раз.

Анализ известных исследований показал различие в мнениях относительно величины удельной поверхности, обеспечивающей максимальную активность ШЩВ. В соответствии с ГОСТ 25592 удельная поверхность шлака для ШЩВ рекомендуется в пределах 150–300 м2/кг. В работах [43, 44] установлена эффективность помола шлака до 500–700 м2/кг и отмечается лишь то, что для ШЩВ решающее влияние на рост прочности оказывают фракции менее 5 мкм и введение в исходные порошки дополнительного количества мелких частиц с разным содержанием кристаллической фазы. По данным исследований [45, 46] удельная поверхность шлака должна составлять от 350-600 м2/кг.

Затраты энергии на измельчение золы ниже по сравнению с цементом или шлаком, что обусловлено пустотной или пористой структурой зерен золы. Установлено [33], что в составе золы-уноса гидравлически активные минералы находятся внутри капель стекла или покрыты тонким слоем стекла, затрудняющим контакт минералов с водой. При механической активации золы происходит разрушение пленок из стекла и вскрытия активной части минералов.

Исследуя минералогический состав зол, авторы работы [47] предлагают несколько морфологических категорий золы: 1) большинство частиц золы-уноса представлены в виде

PolotskSU

твердых стеклянных сфер, большая часть из них прозрачные, которые могут быть частично расстеклованы; 2) неравномерные массы большого размера, которые существуют в виде агломератов небольших сфер силикатных стекол или в виде пористых частиц не полностью сгоревшего углеродистого вещества; 3) встречаются магнетит и гематит в виде непрозрачных сфер; 4) содержится небольшое количество полых сфер, пустых (ценосферы) или упакованных внутри меньшими сферами (плеросферы).

Исследованиями [48] показано, что зола представлена тремя основными группами веществ: кристаллической, стекловидной и органической. Кристаллическое вещество представлено первичными минералами топлива и новообразованиями, полученными при термической обработке. Отмечается, что в основном встречаются муллит, магнетит, гематит, а также, часто встречается кварц в агрегатак, приплавленных друг другу зерен. Объясняется это характером исходного топливного сырья (торф). Стеклофаза представляет продукт незавершенного равновесного состояния и представлена четырьмя видами, отличающимися по цвету и показателям преломления. И последняя группа представляет собой недожог – частицы не полностью прореагировавшего топлива.

Известно, что использование механической активации изменяет реакционную способность зол, повышает химическую активность материала [49, с.81]. Результаты, представленные в статье [50] показывают, что полная гидратация гранулированного доменного шлака возможна при использовании только механической активации, без использования химического активатора. В [51] исследовано влияние реакционной способности золы-уноса на геополимеризацию зольного камня. Золу-уноса механически измельчали в вибрационных и истирающих мельницах, вводили жидкое стекло, а затем образцы твердели при различных режимах твердения. Установлено, что механическая активация улучшает процесс набора прочности на сжатие, что связано с улучшенной реакционной способностью и способствует образованию компактной микроструктуры. Также было установлено, что на процесс геополимеризации и кинетику набора прочности влияет не только улучшение реакционной способности, но и режимы твердения.

Как правило, в синтезе геополимерных бетонов, всегда требуется термическая активация. Температура значительно ускоряет процесс растворения исходного алюмосиликатного каркаса и тем самым оказывает важное влияние на твердение геополимерных композиций, особенно в начальный период реакции. Отмечается [52, с. 53; 53, с. 94], что зола-унос при обычной температуре вступает в реакцию очень медленно и даже через месяц твердения в обычных условиях дает незначительную прочность. При выдерживании свежеприготовленного изделия при 70–90°С в течение от нескольких часов до 1 суток можно достичь практически конечной прочности, составляющей до 60–70 МПа

PolotskSU

(по некоторым данным, прочность геополимеров может достигать 100 МПа и более). При этом материалы, получаемые на основе вяжущих щелочной активации (геополимеров),обладают низкой проницаемостью и высоким показателем pH поровой жидкости, что обеспечивает им хорошую устойчивость к хлоридной коррозии арматурной стали.

1.5 Применение торфа на энергопредприятиях Республики Беларусь

Торф – горючее полезное ископаемое растительного происхождения, предшественник генетического ряда углей. По определению торф является органической горной породой, содержащей не более 50% золы, образовавшейся в результате биохимического распада болотных растений в условиях повышенной обводненности и дефицита кислорода. От ближайшей горной породы – бурых углей по физическим свойствам отличается повышенным содержанием влаги, рыхлой структурой, низкой плотностью, а химическим – наличием широкого класса органических водорастворимых и легкогидролизуемых соединений, гуминовых кислот, сахаров, битумов, гемицеллюлоз и целлюлозы [54].

В республике разведано более 9000 торфяных месторождений общей площадью в границах промышленной глубины залежи 2,54 млн.га и первоначальными запасами торфа 5,65 млрд.т. К настоящему времени оставшиеся геологические запасы оцениваются в 4,3 млрд.т, что составляет 75% от первоначальных [55].

Основные запасы приходятся на низинный торф, которые сосредоточены в Гродненской, Брестской и Гомельской областях, и составляют 77% всего фонда. Верховой торф, общие запасы которого менее 20% в основном сосредоточен в Витебской (46%) и Могилевской (32% от его фонда) областях. Переходные типы торфяных месторождений имеются во всех областях республики и составляют около 3% общего торфяного фонда [56, с. 232].

Запасы торфа велики, к тому же он относится к категории возобновляемых горючих ископаемых. Скорость накопления торфа находится в пределах 0,5–1,0 мм / год, а на отдельных заболоченных территориях достигает уровня 5–7 мм / год [54]. Поэтому использование торфа как местного вида топлива рассматриваться как перспективное направление в развитии топливно-энергетического комплекса страны. До 2015 года в стране должно ввестись в эксплуатацию больше 150 мини-ТЭЦ на местных видах топлива [2].

На территории Витебской области добычу торфа ведут предприятия концерна «Белтопгаз» – РУП РПУ «Докшицырайгаз», РУП РПУ «Чашникирайгаз», РУП РПУ

PolotskSU

«Шумилинорайгаз», «Оршанская ТЭЦ», т/п «Браславское», «Ореховск БелГРЭС». До 85 процентов торфа идет на топливо [57].

Торф характеризуется высокой влажностью, достигающей в мокрой залежи 95% и в сухой 80-85%. Зольность торфа составляет 3-17% в зависимости от условий образования залежи. В зависимости от способа добычи различают торф кусковой и фрезерный. В качестве топлива для сжигания на мини-ТЭЦ используется фрезерный торф, торфяной брикет или топливную смесь: древесное топливо (60%) и торф фрезерный (40%) [58, с. 124].

В настоящее время в Беларуси уже действуют мини-ТЭЦ в Осиповичах на древесных отходах, котел по сжиганию лигнина на Бобруйской ТЭЦ-1, мини-ТЭЦ в Вилейке.

В 2006 году на Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск был реализован проект по строительству энергоблока, работающего на смеси древесного топлива и торфа.

Энергоблок представляет собой котел мощностью 30 т пара в час и турбину - 1,5 МВт. Котел работает на основе современной технологии сжигания топлива в кипящем слое, нагретого до температуры 800°С кварцевого песка. Заготовкой древесины занимаются близлежащие лесхозы Витебской области, а запасы фрезерного торфа БелГРЭС пополняет самостоятельно. На Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск сжигают топливную смесь, состоящую из 50% древесной щепы и 50 % торфа. На рисунке 1.5.1 показан сырьевой склад, состоящий из двух отсеков: с торфом и древесной щепой. Подача топлива на ленточный конвейер осуществляется погрузчиком.

Рисунок 1.5.1 – Сырьевой склад Белорусской ГРЭС в г.п. Ореховск

Органическая составляющая торфа и древесной щепы сгорает, минеральная (несгорающая) образует твердые остатки: шлак (размером частиц более 0,25 мм) и

PolotskSU

мелкодисперсную золу-уноса, которая, продвигаясь по внутренним коммуникациям ТЭС, задерживается фильтрами и попадает в золосборники. Далее сухая зола транспортируется в золоотвал [59]. На рисунке 1.5.2, показан золоотвал Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск.

Рисунок 1.5.2 – Площадка складирования золы на мини-ТЭС
в г.п. Ореховск Витебской области

В соответствии с классификатором отходов, зола от сжигания торфобрикетов и торфа с древесиной относится к 3-му классу опасности и подлежит складированию на специально оборудованных площадках. Общая площадь земель в странах СНГ, занятых под отвалы, превышает 35 тыс. га, на которых размещено 1,5 млрд. т золошлаковых материалов. Золоотвалы являются источником загрязнения среды обитания человека: увеличивают запыленность воздуха, их токсичное содержимое может попасть в грунтовые воды, водоемы и почву. В промышленно развитых странах используют почти 100 % золошлаковых отходов. В большинстве постсоветских стран огромные ресурсы золы и шлаков тепловых электрических станций используются менее чем на 10 % [3, с.130].

PolotskSU

2 ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения экспериментальных исследований применялась золошлаковая смесь Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск Витебской области, образующаяся при сжигании топливной смеси из 50% древесной щепы и 50 % торфа. Химический состав золошлаковой смеси по ГОСТ 10538-87 [60] представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС (мас.%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_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

По химическому составу золошлаковая смесь состоит на 92% из оксидов кремния и алюминия. Содержание оксида кальция и оксида магния составляет 3,63%, т.е. по модулю основности ($M_o < 1$) золошлаковая смесь относится к кислым [7].

Золошлаковую смесь высушивали при температуре 120°С. В экспериментах использовалась фракция, прошедшая через сито № 008, согласно ГОСТ 25592 – это зольная составляющая (далее по тексту зола) с характеристиками, представленными в таблице 2.2. Химический состав золы представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Характеристика торфодревесной золы

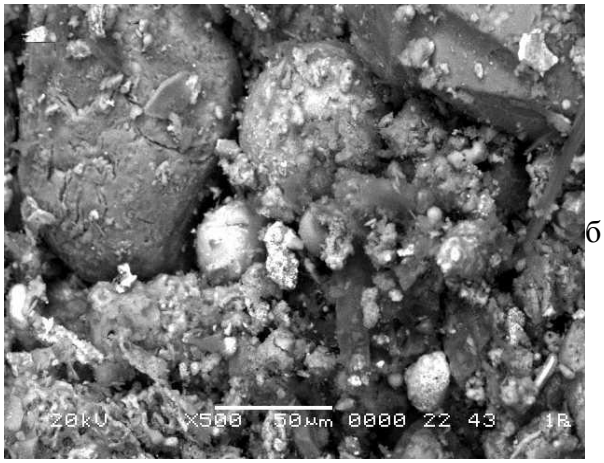
Насыпная плотность, кг/м^3	Плотность зерен, кг/м^3	Нормальная густота, %	Удельная поверхность, м^2/кг	Влажность, %
960	2100	24,5	149,08	6

Таблица 2.3 – Химический состав зольной составляющей (мас. %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
72,56	5,52	10,23	8,59	0,4	0,73	1,98

Механическую активацию проводили на планетарной мельнице PM 100 (RETSCH (Германия)) со скорость вращения от 100 до 650 об/мин и на шаровой мельнице, где мелющими телами являлись шары различного диаметра. Время помола на планетарной мельнице варьировалось от 2 минут до 20 минут. В шаровой мельнице золу измельчали в течение 60 и 120 мин. В качестве контрольного использовалась необработанная зола. Морфология необработанной золы и золы, измельченной в течение 60 мин в шаровой мельнице, представлена на рис. 2.1а и б соответственно. Микросферы необработанной золы представляют собой спекшиеся стекловидные алюмосиликатные образования правильной сферической формы с гладкой поверхностью. После измельчения в мельнице крупноразмерные золосферы разбиваются на части неправильной формы.

PolotskSU

а 

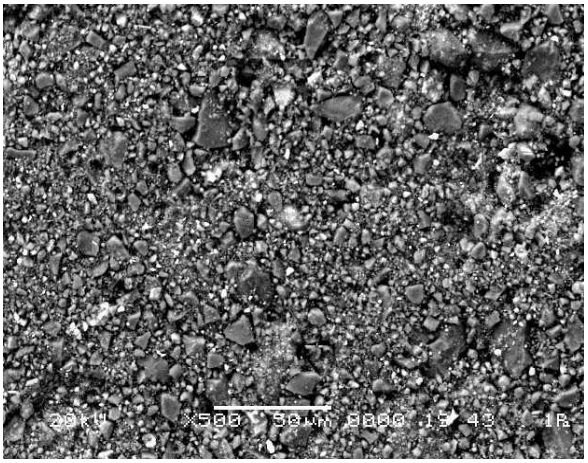
б 

Рисунок 2.1 – Морфология необработанной золы (а) и золы, измельченной в течение 60 мин (б)

Удельную поверхность вяжущих материалов определяли на приборе ПСХ-12 и NOVA2200. Действие прибора ПСХ-12 основано на измерении удельной поверхности порошковых материалов методом по воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка и соответствующие ей среднемассовые размеры частиц.

Определение удельной поверхности на приборе NOVA2200 основано на методе БЭТ и включает две стадии: оценку по изотерме адорбции емкости монослоя и расчет удельной поверхности с использованием молекулярной площади газа.

В качестве щелочного активатора использовался гидроксид натрия (NaOH) СТО 00203275-206-2007. Для получения щелочного раствора использовалась водопроводная вода, которая соответствовала требованиям СТБ 1114-98 [61].

Для приготовления раствора щелочи гранулы гидроксида натрия растворяли в воде и давали остыть раствору до температуры 20ºС. Щелочную активацию торфодревесной золы осуществляли путем смешивания золы со щелочным раствором в течение 10-45 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. Прочность образцов на сжатие определяли через 24 часа после температурной обработки.

Для изучения влияния температуры твердения на активность геополимерного вяжущего гранулы гидроксида натрия растворяли в воде до концентрации раствора щелочи 51 % и давали остыть раствору до температуры 20°С. Геополимерное вяжущее получали путем смешивания золы со щелочным раствором в течение 15-25 минут. Из полученной пластичной массы формовали образцы кубиков с размером ребра 20 мм. Образцы без

PolotskSU

предварительной выдержки помещали в сушильный шкаф SNOL, где они твердели в течение 24 часов при температуре от 20 до 120°С.

Геополимерное вяжущее из механоактивированной золы получали путем смешивания золы, щелочного активатора и воды в течение 10-25 минут. Из полученной пластичной массы формовали образцы кубиков с размером ребра 20 мм. Часть образцов без предварительной выдержки помещали в сушильный шкаф SNOL, где они твердели в течение 24 часов при температуре 60°С. Часть образцов предварительно выдерживали 24 часа в нормально-влажностных условиях (НВУ), а затем помещали в сушильный шкаф SNOL, где они твердели в течение 24 часов при температуре 60°С.

Испытания образцов на сжатие осуществлялись на испытательном прессе немецкого производства Testing bluhm & feuerherdt gmbh модель С089-04.

Размеры готовых образцов проверялись с помощью цифрового штангенциркуля типа I. Диапазон измерения прибора составляет 0-150 мм, скорость измерения – не более 1,5 м/с. Штангенциркуль соответствует требованиям ГОСТ 166-89 [62].

Масса образцов определялась с помощью электронных весов ВК-300. Лабораторные весы ВК-300 предназначены для высокоточного измерения массы. Данный вид электронных весов применяется в производственных лабораториях, где требуется повышенная точность измерения. Весы электронные лабораторные ВК-300 II класса точности производства «Масса-К» могут работать с несколькими единицами измерения веса и в различных режимах взвешивания.

Оптимизация концентрации щелочного активатора выполнялась с применением метода математического планирования эксперимента и обработки данных трехфакторного эксперимента с применением компьютерной программы Statistika. Выбор концентрации щелочного активатора для необработанной и механоактивированной в шаровой мельнице золы выполнялся с применением метода математического планирования эксперимента и обработки данных факторного эксперимента 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 обладает хорошими статистическими характеристиками.

PolotskSU

3 АКТИВАЦИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ БЕЛОРУССКОЙ ГРЭС

3.1 Оптимизация концентрации щелочного активатора для геополимерного вяжущего

В качестве варьируемых факторов рассматривались массовая доля золы в составе геополимерного вяжущего (x1), массовая доля гидроксида натрия NaOH (x2) и водозольное отношение (x3), в качестве результативного фактора – прочность на сжатие геополимерного камня (Rсж).

Таблица 3.1.1 – Уровни и интервалы варьирования факторов

Код	Значение кода	Значение факторов		
		x1	x2	x3
Основной уровень	0	0,8	0,14	0,259
Интервал варьирования	Δ	0,2	0,05	0,091
Верхний уровень	+	1	0,19	0,35
Нижний уровень	-	0,6	0,09	0,169

Матрица планирования эксперимента в кодированных и натуральных переменных и значения прочности на сжатие геополимерного камня приведены в таблице 3.1.2.

Таблица 3.1.2 – Матрица планирования и результаты эксперимента

Номер образца	План в кодированных переменных			План в натуральных переменных			Прочность на сжатие Rсж, МПа	Концентрация, %	Характеристика смесей
	x_1	x_2	x_3	Зола	NaOH	В/З			
1	1	1	1	1	0,19	0,350	1,40	35,3	ВС
2	-1	1	1	0,6	0,19	0,350	1,48	47,6	Ж
3	1	-1	1	1	0,09	0,350	2,97	20,5	С
4	-1	-1	1	0,6	0,09	0,350	1,33	30,1	ВС
5	1	1	-1	1	0,19	0,169	3,03	53,1	С
6	-1	1	-1	0,6	0,19	0,169	3,10	65,3	-
7	1	-1	-1	1	0,09	0,169	2,13	34,8	С
8	-1	-1	-1	0,6	0,09	0,169	1,40	47,1	С
9	1	0	0	1	0,14	0,259	2,24	35,1	ВС
10	-1	0	0	0,6	0,14	0,259	1,93	47,4	П
11	0	1	0	0,8	0,19	0,259	1,99	47,9	П
12	0	-1	0	0,8	0,09	0,259	2,05	30,3	ВС
13	0	0	1	0,8	0,14	0,350	1,18	33,4	Ж
14	0	0	-1	0,8	0,14	0,169	3,48	50,9	ВС
15	0	0	0	0,8	0,14	0,259	2,08	40,3	П
16	0	0	0	0,8	0,14	0,259	2,05	40,3	П
17	0	0	0	0,8	0,14	0,259	2,13	40,3	П

Примечание. С – сухая, ВС –сухая, в процессе перемешивания стала пластичной, П – пластичная, Ж – очень пластичная.

PolotskSU

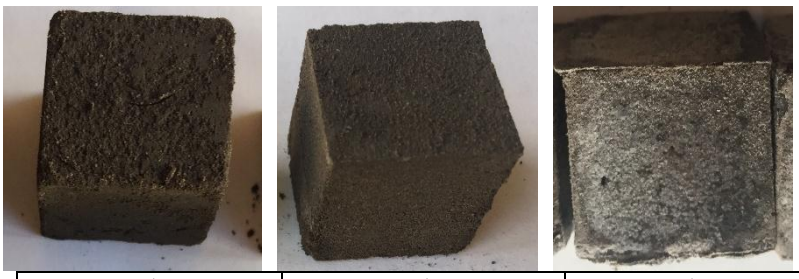
Внешний вид образцов геополимерного камня после твердения при температуре 60ºС в течение 24 часов представлен на рисунке 3.1.1. На образцах 6, 10 и 11 появлялись капли влаги, что свидетельствовало о высоком значении принятого водозольного (В/З) отношения. После извлечения из сушильного шкафа на поверхности образцов 2, 4, 5, 9 и 15 начинал формироваться белый налет игольчатой структуры. Причиной высолообразования может быть пересыщение геополимера щелочным раствором, и как следствие, выделением на поверхности образцов щелочного активатора, не вступившего в реакцию. В работе [63] отмечается, что после формирования структуры геополимера молекулы щелочи, не участвующие в формировании каркаса алюмосиликатных тетраэдров, начинают выкристаллизовываться на поверхности формуемого материала. При концентрации NaOH более 62% наблюдается рыхлая структура. Образцы 3, 7, 8, 12, 13, 14 не имели дефектов внешнего вида, при этом максимальная прочность получена при испытании образца 3 (2,97 МПа) и образца 14 (3,48 МПа), соответственно при концентрации гидроксида натрия 20,5% и 50,9%.

а)	б)	в)	г)

д)	е)	ж)	з)

и)	к)	л)	м)

PolotskSU



н)	о)	п)

Рисунок 3.1.1 – Внешний вид образцов геополимерного камня после твердения при температуре 60°С в течение 24 часов

а) образец № 1; б) образец № 2; в) образец №3; г) образец 4; д) образец 5; е) образец 6; ж) образец 7; з) образец 8; и) образец 9; к) образец 10; л) образец 11; м) образец 12; н) образец 13; о) образец 14;

п) образец 15.

Обработка экспериментальных данных методами математической статистики позволила получить полином второго порядка прочности на сжатие геополимерного камня. Графическая интерпретация полученного уравнения представлена на рисунке 2.

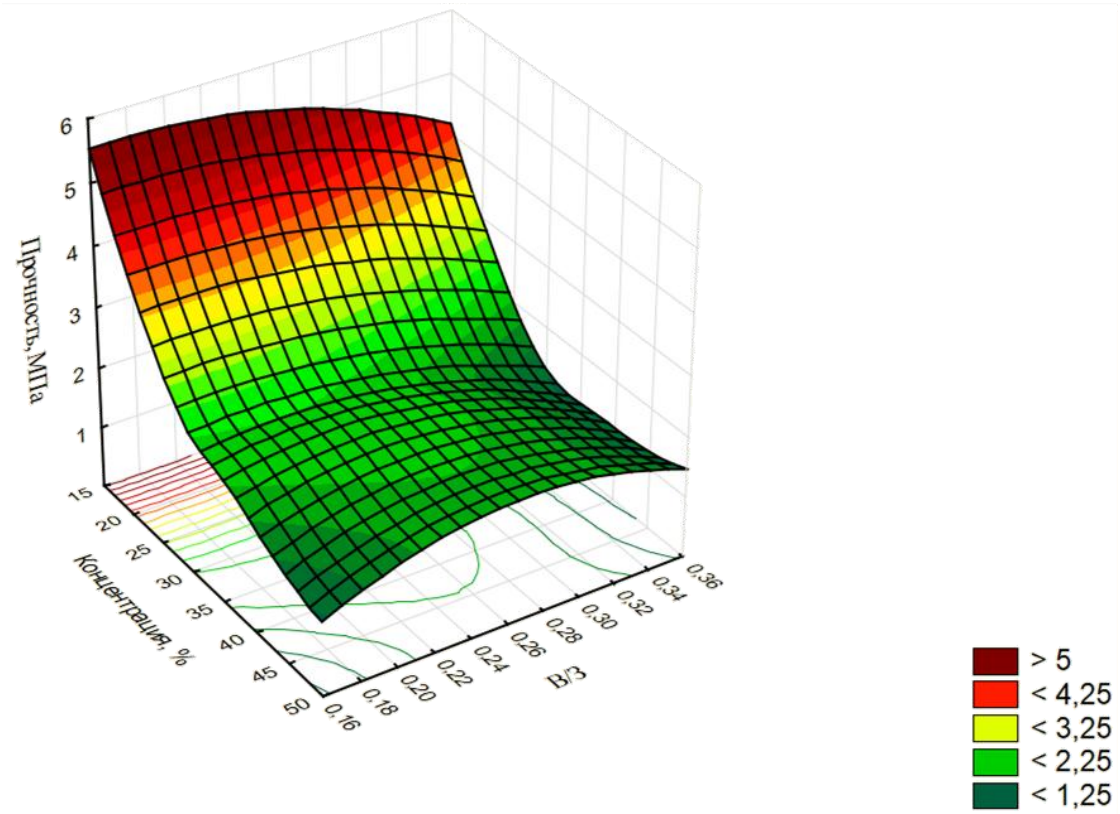


Рисунок 3.1.2 – Зависимость прочности геополимерного камня от концентрации щелочного активатора и водозольного отношения

PolotskSU

Поверхность отклика, представленная на рисунке 3.1.2, показывает, что выбранный диапазон варьирования факторов не охватывает зону экстремума функции. Для определения оптимальной концентрации щелочного активатора дальнейшие исследования проводились на составах 3 и 14 при постоянном водозольном отношении путем изменения количества сухого вещества гидроксида натрия в воде затворения. Полученные результаты представлены в таблице 3.1.3.

Таблица 3.1.3 – Оптимизация концентрации щелочного активатора

Номер образца	Расход материалов			Прочность на сжатие Rсж, МПа через 24 часа после термической обработки
	Зола	Концентрация, %	В/З	
3.2	1	22,9	0,350	2,7
3	1	20,5	0,350	2,97
3.1	1	18	0,350	3,9
3.1.1	1	15,7	0,350	2,8
3.1.2	1	13,4	0,350	2,1
14	0,8	50,9	0,169	3,48
14.2	0,8	44	0,169	3,26
14.1	0,8	34,8	0,169	2,16

3.2 Щелочная реакционная способность механоактивированной золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС

В этой связи определение режимов механоактивации золошлаковой смеси, образующейся на Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск Витебской области, которые позволят повысить щелочную реакционную способность геополимерного вяжущего и обеспечат повышение прочности геополимерного камня представляет практический интерес.

Щелочная реакционная способность механоактивированной золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС определялась на составе с концентрацией гидроксида натрия NaOH 18% при водозольном отношении В/З=0,35, который как показано в разделе 3.1 , обеспечил наибольшие показатели прочности. Влияние времени механоактивации на значение удельной поверхности и прочность на сжатие геополимерного камня приведены в таблице 3.2.1.

PolotskSU

Таблица 3.2.1 – Влияние механоактивации на прочность геополимерного камня

Номер состава	Время механоактивации, мин	Удельная поверхность, $см^2/г$	Прочность на сжатие, МПа, через 24 ч после термообработки	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте 28 сут после термообработки
1	-	1490,8	3,9(4,33)	-
2	2	4810,5	3,69(3,74)	6,76(4,65)
3	7	5945,2	5,29(6,74)	7,81(6,05)
4	13	6869,0	6,68(12,54)	7,62(11,13)
5	20	9040,3	10,80(20,49)	10,79(15,03)

Примечание: в скобках указана прочность образцов с предварительной выдержкой в течение 24 часов в НВУ.

Микроструктура геополимерного камня образца №5 без предварительной выдержки и с предварительной выдержкой в течении 24 часов, представлена на рисунке 3.2.1 а и б соответственно.

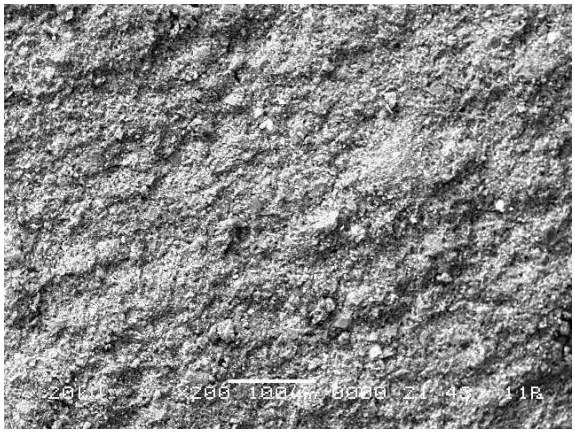
а  б

Рисунок 3.2.1 – Микроструктура образца №5 без предварительной выдержки и с предварительной выдержкой в течении 24 часов

Согласно полученным данным, в начальный момент механоактивации до 2-х минут происходит значительное увеличение удельной поверхности золы (в 3 раза). Дальнейшее ступенчатое увеличение времени помола до 7, 13, 20 минут не дает первоначального резкого скачка, значение удельной поверхности продолжает увеличиваться в 1,16-1,3 раза. Это свидетельствует об увеличении дефектности золы и, следовательно, о повышении реакционной способности.

Полученные результаты показали, что увеличение удельной поверхности с 1490,8 $см^2/г$ до 9040,3 $см^2/г$ позволяет повысить щелочную реакционную способность золы, что подтверждается увеличением прочности на сжатие геополимерного камня с 4 МПа до 20 МПа. Принимая во внимание наличие в золе более 80 % диоксида кремния, рост прочности может быть обусловлен изменением пуццолановой активности и адсорбционных свойств

PolotskSU

золы при её диспергировании. Следует отметить, что максимальное значение прочности геополимерного камня 20 МПа достигнуто после выдержки образцов в течение 24 часов в НВУ и последующей температурной обработки при 60°С в течении 24 часов. При этом установлено, что последующее твердение в течение 28 суток приводит к снижению прочности в 1,4 раза. Данный факт позволяет говорить о формировании химических соединений, наличие которых приводит к протеканию деструктивных процессов в геополимерном камне.

3.3 Влияние продолжительности механической активации золы на выбор концентрации щелочного активатора

В качестве варьируемых факторов рассматривались массовая доля золы в составе золошлакощелочного вяжущего (x1), массовая доля гидроксида натрия NaOH (x2) и водозольное отношение (x3), в качестве результативного фактора – прочность на сжатие золошлакощелочного камня (Rсж). Согласно плану эксперимента B-D13 рассчитывается 10 опытов по три параллельных испытания в каждом. Матрица планирования и результаты эксперимента для немеханоактивированной, механоактивированной в течении 60 минут и в течении 120 минут золы представлены в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 – Матрица планирования и результаты эксперимента

Номер опыта	Матрица планирования			Натуральные значения переменных			Прочность на сжатие, Rсж, МПа		
	x1	x2	x2	Зола	NaOH	В/З	y1	y2	y3
1	-1	-1	-1	0,6	0,09	0,224	2,30	2,4	3,6
2	+1	-1	-1	1	0,09	0,224	3,9	2	1,7
3	-1	+1	-1	0,6	0,19	0,224	3,9	1,6	0,8
4	-1	-1	+1	0,6	0,09	0,294	2,2	2,21	2,3
5	-1	0,19	0,19	0,6	0,149	0,265	2,6	2,56	2,4
6	0,19	-1	0,19	0,838	0,09	0,265	3,3	5	5
7	0,19	0,19	-1	0,838	0,149	0,224	5,3	3,9	3,2
8	-0,29	+1	+1	0,742	0,19	0,294	2,1	1,93	1,5
9	+1	-0,29	+1	1	0,125	0,294	2,5	2,3	2,3
10	+1	+1	-0,29	1	0,19	0,248	3,8	3,4	3,2

При затворении золошлаковых смесей щелочными растворами гидроксида натрия разной концентрации были получены разные по подвижности смеси от сухой до пластичной. Пластичные смеси были получены для составов 4, 8, 9, но показатели прочности для этих составов уступают более жестким смесям, что свидетельствует об избыточном количестве воды в составах.

PolotskSU

По результатам эксперимента получены адекватные математические модели, для визуализации которой построены диаграммы линий равного уровня (изолиний), представляющие собой проекцию трехмерной поверхности на плоскость (x1; x2) при x3=const.

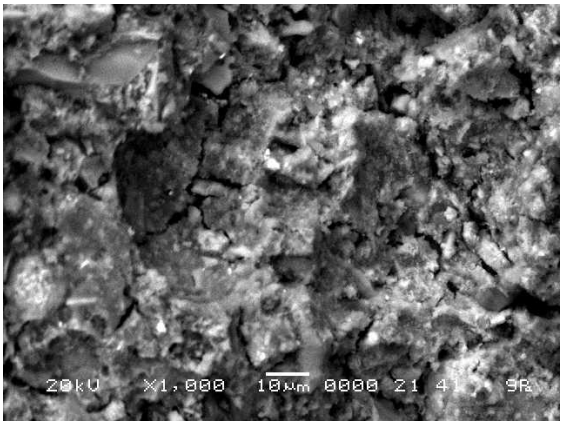
С использованием математического планирования эксперимента найден экстремум функции отклика для образцов, изготовленных из разного вида золы. Полученные результаты представлены в таблице 3.3.2.

Таблица 3.3.2 – Влияние продолжительности механической активации золы на концентрацию щелочного активатора и прочность геополимерного камня

№ п/п	**Время механо-активации, мин**	**Удельная поверхность, см2/г**	**Концентрация NaOH, %**	**В/З**	**Прочность на сжатие, МПа, через 24 ч после термообработки**
1	-	1490,8	51	0,168	5,1
2	60	2000	28	0,276	5
3	120	2300	28	0,276	5

Согласно полученным данным, при механоактивации в течении 60 минут значение удельной поверхности увеличивается в 1,3 раза. Дальнейшее увеличение времени помола до 120 минут увеличивает значение удельной поверхности в 1,15 раза. Это свидетельствует об увеличении дефектности золы, а также о повышении реакционной способности.

Микроструктура геополимерного камня из немеханоактивированной золы и механоактивированной в течении 60 минут представлена на рисунке 3.3.1 а и б соответственно.

а 

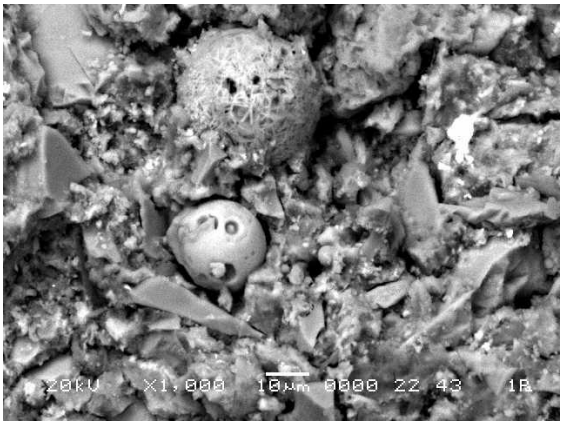
б 

Рисунок 3.3.1 – Микроструктура камня из немеханоактивированной золы (а) и из золы, механоактивированной в течении 60 минут (б)

Полученные результаты показали, что увеличение удельной поверхности с 1490,8 см^2/г до 2300 см^2/г позволяет снизить концентрацию щелочного активатора с 51% до 28%,

PolotskSU

что подтверждается значением прочности на сжатие геополимерного камня 5 МПа до и после механообработки. После механоактивации в течении 120 минут значения концентрации щелочного активатора и прочности на сжатие геополимерного камня не изменились по сравнению с механоактивацией в течении 60 минут. Необходимо отметить, что механическая активация не может полностью заменить химическую активацию геополимерного камня на основе золы Белорусской ГРЭС, но может быть применена как альтернатива для снижения концентрации щелочного активатора.

3.4 Влияние температурной обработки на активность геополимерного вяжущего

Влияние режимов температурной обработки на активность геополимерного вяжущего оценивалась по прочности образцов на сжатие, которую определяли через 24 часа после температурной обработки и в возрасте 28 суток. Полученные результаты представлены в таблице 3.4.1.

Таблица 3.4.1 – Влияние режимов температурной обработки на прочность геополимерного камня

№ п/п	Температура твердения, °С	Прочность на сжатие, МПа (%), через 24 ч после термообработки	Прочность на сжатие, МПа (%), в возрасте 28 сут после термообработки
1	20	1,38 (100)	1,6 (100)
2	40	1,42 (103)	2,48 (155)
3	60	2,06 (149)	2,92 (183)
4	80	2,37 (176)	2,87 (179)
5	100	2,08 (151)	2,55 (159)
6	120	1,98 (143)	2,53 (158)

Полученные результаты показывают, что при температуре 20°С геополимерный камень набирает прочность 1,38 МПа. Повышение температуры термообработки до 40°С незначительно влияет на прочность геополимерного камня, но при последующем твердении в течении 28 суток приводит к увеличению прочности в 1,75 раза. Повышение температуры термообработки до 60°С, 80°С обеспечивает увеличение прочности в 1,5–1,8 раза и в 1,8 раза через 24 часа после температурной обработки и в возрасте 28 суток соответственно. Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 100°С, 120°С увеличивает прочность в 1,5–1,4 раза и в 1,6 раза через 24 часа после температурной обработки и в возрасте 28 суток соответственно. Однако после извлечения из сушильного шкафа образцов, твердевших при температуре 120°С на поверхности были обнаружены усадочные трещины. Образование усадочных трещин связано с резким подъемом температуры и влагопотерями, которые помимо нарушения структуры в процессе тепловой обработки приводят к замедлению процессов полимеризации и, как следствие, недобору

прочности. Следует отметить, что в возрасте 28 суток максимальное значение прочности геополимерного камня 2,92 МПа достигнуто при температуре термообработке 60°С. При этом через 24 часа после термообработки максимальное значение прочности получено у образцов, твердевших при температуре 80°С.

PolotskSU

PolotskSU

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Золошлаковая смесь, образующаяся на Белорусской ГРЭС г.п. Ореховск Витебской области при сжигании древесной щепы (50%) и торфа (50 %), может использоваться в качестве сырья для получения геополимерного вяжущего. Оптимальная концентрация гидроксида натрия NaOH составила 18% при водозольном отношении В/З=0,35. Максимальная прочность геополимерного камня составила Rсж= 4 МПа. Увеличение полученных показателей прочности может быть достигнуто за счет оптимизации температуры тепловой обработки геополимерного камня и значений удельной поверхности золы.

2. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности механоактивации золы. Измельчение до удельной поверхности 9040,3 см2/г позволило повысить прочность геополимерного камня в 2,5 раза и в 5 раз соответственно при отсутствии предварительной выдержки и с предварительной выдержкой образцов в течение 24 часов до температурной обработки. Однако, при значениях удельной поверхности более 6000 $см^2/г$ предварительное выдерживание образцов в течение суток в нормально-влажностных условиях запускает деструктивные процессы, которые приводят к снижению прочности геополимерного камня через 28 суток твердения. При использовании в качестве щелочного активатора золы гидроксида натрия время механоактивации на планетарной мельнице должно составлять не менее 20 мин., последующее твердение должно осуществляться при температуре 60°С в течение 24 часов.

3. Реакционная способность золы зависит от размера и морфологии частиц и состава стекла. При использовании в качестве щелочного активатора гидроксида натрия (NaOH) с увеличением времени механоактивации концентрация раствора щелочи снижается. Время механоактивации в шаровой мельнице должно составлять около 60мин., последующее твердение должно осуществляться при температуре 80°С в течение 24 часов. Время механоактивации более 60 минут не влияет на прочность геополимерного камня и не влияет на концентрацию щелочного активатора.

4. Активность геополимерного вяжущего увеличивается при повышении температуры твердения. Бездефектная структура и максимальная прочность геополимерного камня получена при температуре твердения 60–80 °С.

PolotskSU

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Пресс-релиз. Торфяная промышленность Республики Беларусь: достижения и перспективы развития [Электронный ресурс] / Официальный сайт Министерства энергетики Респ. Беларусь. – Минск, 2001. – Режим доступа : http://www.minenergo.gov.by. – Дата доступа : 14.09.2016.

2 Государственная программа "Торф" на 2008 – 2010 годы и на период до 2020 года молодежи : постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 23.01.2008 г., № 94 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2008. – № 94. – 5/26698.

3 Хомич, В.С. Золоотвалы ТЭЦ как потенциальные источники загрязнения окружающей среды / В.С. Хомич, Д.Ю. Городецкий, Е.П. Овчарова, В.С. Рыжиков, С.В. Савченко, Г.М. Бокая, П.В. Курман // Сб. науч. тр. / Национальная академия наук Беларуси, Государственное научное учреждение "Институт природопользования". – Минск, 2012. – Вып. 21. – С. 124-135.

4 Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов н/Д : Феникс, 2007. – 368 с.

5 Данилович И.Ю., Сканави Н.А. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов : Учеб. пособие для СПТУ. – М.: Высш.шк., 1988. – 72 с.

6 Дворкин, Л.И., Дворкин, О.Л., Корнейчук, Ю.А. Эффективные цементно-зольные бетоны: монография / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, Ю.А.Корнейчук. – Ровно, 1998. – 195 с.

7 Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия: ГОСТ 25818-91. – Введ. 01.07.91. М. : Издательство стандартов, 1991. – 12 с.

8 Боженов, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология: Учебное пособие / П.И. Боженов. – М.: АСВ, 1994. – 186 с.

9 Энтин, З.Б., Нефедова, Л.С., Стржалковская, Н.В. Золы ТЭС – сырье для цемента и бетона / З.Б. Энтин, Л.С. Нефедова, Н.В. Стржалковская // Цемент и его применение. – №2. – 2012. – С. 40–46.

10 Ватин, Н.И. Петросов, Д.В. Калачев, А.И. Лахтинен, П Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н.И. Ватин, Д.В. Петросов, А.И. Калачев, П. Лахтинен // Инженерно-строительный журнал. – №4. – 2011. – С. 16–21.

11 Францен, В.Б. Щукина, Ю.В. Хижинкова, Е.Ю. Плотникова, Л.Г. Свиридов, В.Л. Закономерности изменения состава и свойств высококальциевых зол и их статистическая оценка / В.Б. Францен, Ю.В. Щукина, Е.Ю. Хижинкова, Л.Г. Плотникова, В.Л. Свиридов // Ползуновский вестник . – 2012 . – №1/2. – С. 113–117.

PolotskSU

12 Буравчук, Н.И. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов: учебное пособие / Н.И. Буравчук. – Ростов н/Д : Изд-во ЮФУ, 2009. – 224 с.

13 Путилин, Е.И. Цветков, В.С. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог: Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Е.И. Путилин, В.С. Цветков. // Государственный дорожный научно-исследовательский институт ФГУП «СОЮЗДОРНИИ». – М, 2003. – 57 с.

14 Приходько, А.П., Павленко, Т.М., Аббасова, А.Р. Особенности золы тепловых электростанций как строительного материала / А.П. Приходько, Т.М. Павленко, А.Р. Аббасова // Вестник Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры. – Днепропетровск: ПГАСА. – 2010. – № 2-3. – С. 47–52.

15 Корнеев,В.И., Брыков,А.С. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности / Цемент и его применение, март-апрель. – 2010. – С. 51– 55

16 Davidovits J. Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology // Geopolymer 1999. – Saint –Quentin, France. – P. 9–40.

17 Škvára F. Alkali activated materials or geopolymers? // Ceramics — Silikáty. 2007. – N. 51 (3) – P. 173–177.

18 Davidovits J. Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry // proceeding of the world congress Geopolymer 2005. – France, Saint–Quentin, 2005. – P. 9–15.

19 Barbosa V. F. F., Mackenzie K. J. D., Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers // Int. J. Inorg.Mater, 2000. – Vol. 2, Iss. 4, 2. – P. 309–317.

20 Duxson P., Provis J. L. Designing precursors for geopolymer cements // J. Am. Ceram. Soc. 2008. – N. 91 (12). – P. 3864–3869.

21 Barbosa V. F. F., Clelio D., Mackenzie K. J. Synthesis and Characterization of Sodium Poly(sialate) Inorganic Polymer Based on Alumina and Silica // Geopolymer, 1999. – Proceedings of international conference. – Saint-Quentin, France, 1999. – P. 65–78.

22 Ерошкина, Н.А. Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов на основе минерально-щелочных и геополимерных вяжущих: учеб. пособие / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза : ПГУАС, 2013. – 156 с.

23 Глуховский, В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны [Текст] /В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – Киев : Будивельник, 1978. – 184 с.

PolotskSU

24 Калашников, В.И. Карбонатношлаковые композиционные строительные материалы [Текст] : монография / В.Л. Хвастунов, О.Л. Викторова, В.С. Демьянова, Ю.С. Кузнецов, Н.И. Макридин, А.В.Гречишкин, Д.В. Калашников, М.О. Коровкин, М.Н. Мороз, В.А. Тяпкин. – Пенза : Изд-во ПГУАС, 2006. – 168 с.

25 Ерошкина, Н.А. Использование золы ТЭС в технологии геополимерных строительных материалов [Текст] / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин, И.В. Коровченко // Молодой ученый. – 2015. – №7. – С. 117–120.

26 Кожухова, Н.И. Геополимерное вяжущее на золах-уноса ТЭС и мелкозернистый бетон на его основе : автореф. дис. канд. техн. Наук : 05.23.05 / Н.И. Кожухова – Белгород, 2013. – 23 с.

27 Ерошкина, Н.А. Перспективность горных пород в качестве сырья для производства геополимеров в зависимости от их генезиса / Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин, А. А. Мишанов, В.Я. Кудашов // [Электронный ресурс]. – 2004. – : Режим доступа : http://mineral-alkali.narod.ru/6.pdf. – Дата доступа: 19.08.2016.

28 Косенко, Н.Ф., Смирнова, М.А. Влияние механической активации на свойства зольно-известковых материалов // Наукова періодика, Хімія, хімічнатехнологія та екологія [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.kpi.kharkov.ua/archive/ – Дата доступа: 20.09.2016

29 Орфанова, М.М., Пустогов, В.И. Перспективи використання методу механоактивації з метою утилізації зол тес в наповнювачі будівельних матеріалів / Орфанова М.М., Пустогов В.И – Івано-Франківськ : Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу – 2013. – 68 с.

30 Молчанов В. И. Активация минералов при измельчении / Молчанов В. И. , Селезнёва О. Г., Жирнов Е. Н. – М. : Недра, 1988. – 208 с.

31 Аввакумов Е. Г. Механохимические методы активации химических процесов. / Аввакумов Е. Г. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск : Наука, 1986. – 304 с.

32 Орфанова М. Н. Утилизация отходов производства методом механической активации веществ / Р. Ю. Гложик , М. М. Орфанова , Г. П. Хотулев // Труды VIII научно-практической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”. − Том 2. – Харьков : ГосНИИ УкрВОДГЕО, 2000. − С. 346–348.

33 Аввакумов, Е .Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев – Новосибирск : Академ. изд -во «Гео», 2009. – 155 с.

PolotskSU

34 Плотников В.В. Повышение эффективности использования зол ТЭС в бетонах / В.В. Плотников. – Брянск: БГИТА, 2009. – 130 с.

35 Павленко, С. И. Создание композиционного бесцементного вяжущего с использованием механохимических процессов / С. И. Павленко, С. И. Меркулова [и др.] // Металлургия на пороге XXI века: достижения и прогнозы: материалы Всероссийской научно-практической конференции, Новокузнецк, 9-12 октября 2000 г. / СибГИУ / – Новокузнецк, 2000. - С. 118-119.

36 Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества. / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат. – 1986. – 464 с.

37 Никоненко, Н. И. Повышение прочности материалов на основе портландцемента введением высокодисперсных минеральных добавок: дис. ... канд. технич. наук: 05.17.11, 05.23.05 / Н.И. Никоненко; Нац. исслед. Том. политехн. ун-т. - Новосибирск, 2014. - 122 с.

38 Будников, П.П. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы. / П.П.Будников, И.Л. Значко-Яворский. – М.: Стройиздат. – 1953. – 129 с.

39 Шоева, Т.Е. Мелкозернистые бетоны с использованием механоактивированных зол Тывы: автореф. дис. … канд. технич. наук : 05.23.05 / Т.Е. Шоева ; Новосиб. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Новосибирск, 2012. –17 с.

40 Прокопец, В.С. Влияние механоактивациооного воздействия на активность вяжущих веществ / В.С. Прокопец // Строительные материалы. –2003. – № 9 . – С. 28-29

41 Пащенко, А.А. Теория цемента : учеб. пособие / А.А. Пащенко. – Киев: Будівельник, 1991. – 190 с.

42 Рахимов, Р.З. Роль удельной поверхности и гранулометрического состава портландцемента и шлакощелочного вяжущего в формировании их свойств / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова // Вестник ВРО РААСН. – 2010. –№13. – С. 97-103.

43 Глуховский В.Д. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе. / В.Д. Глуховский. – Ташкент.: Узбекистан. – 1978. – 485 с.

44 Sato K. Patricle size influence on slag hydration / K. Sato, E. Konishi, K. Fukaya // Tokyo. - 1985. – p.46-49.

45 Костенко-Костенчук В.П. Мелкозернистые бетоны на основе шлакощелочного вяжущего и заполнителей различной крупности: автореф. дис. … канд. технич. наук : 05.23.05 / В.П. Костенко-Костенчук; КИСИ. – Киев, 1981. – 22с.

46 Ращупкина М.А. Влияние дисперсности золы гидроудаления Экибастузских углей и добавки жидкого стекла на свойства мелкозернистого бетона: автореф. дис. … канд. технич. наук : 05.23.05 / М.А. Ращупкина ; Сибирская гос. автомобильно-дорожная академ. – Новосибирск, 2009. – 19с.

PolotskSU

47 Промышленные отходы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://betony.ru/dobavki/promishlennie-othody.php. – Дата доступа : 27.10.2018.

48 Салчак, Ч.М. Стеновой материал на основе на основе золы Кызылский ТЭЦ: дис. … м. технич. наук : 05.23.05 / Ч.М. Салчак. – Кызыл, 2015. – Режим доступа: http://docplayer.ru/78471597-Soderzhanie-raboty-vvedenie-primenenie-zol-tec-dlya-proizvodstva-stroitelnyh-materialov-6.html. – Дата доступа : 27.10.2018.

49 Парфенова, Л. М. Щелочная реакционная способность механоактивированной золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС / Л. М. Парфенова, Е. А. Разуева // Перспективные направлении инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров [Электронный ресурс]: сборник научных статей XXI Международного научно-методического семинара; Брест 25-26 октября 2018 года / БрГТУ; редкол.: Н.Н. Шалобыта [и др.]. – Брест: БрГТУ, 2018. –Ч. 2. Режим доступа: http://www.bstu.by/news/2972/123/itogi-XXI-mezhdunarodnogo-nauchno-metodicheskogo-seminara . – Дата доступа : 01.11.2018.

50 Hydration of mechanically activated granulated blast furnace slag / R. Kumar [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions B [Электронный ресурс]. – 2005. – Vol. 36. – Режим доступа: https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-005-0089-x . – Дата доступа : 27.10.2018.

51 Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation / S. Kumar [et al.] // Advances in Applied Ceramics [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 106. – Режим доступа: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/174367607X159293. – Дата доступа : 27.10.2018.

52 Корнеев,В.И., Брыков,А.С. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности / Цемент и его применение, март-апрель. – 2010. – С. 51– 55

53 Фаликман, В.Р., Охотникова, К.Ю. Геополимерные вяжущие и бетоны в современном строительстве // Международный научно-исследовательский журнал. – № 4. – 2015. – С. 93–97.

54 Применение торфа как топлива для малой энергетики [Электронный ресурс] / С.М. Штин. – Режим доступа : http://www.giab-online.ru. – Дата доступа: 18.07.2016

55 Основные направления энергетической политики Республики Беларусь на 2001 - 2005 годы и на период до 2015 года : постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 27.10.2000 г., № 1667 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2000. – № 94. – 5/4432.

56 Гаврильчик, А.П., Лис, Л.С., Кунцевич, В.Б., Макаренко, Т.И., Осипов, А.В. Оценка торфяного фонда Республики Беларусь в связи с актуальными задачами его

PolotskSU

использования на ближайшую перспективу // Природопользование. – Вып. 22. – 2012. – С. 229–235.

57 Витебская область. Природные ресурсы [Электронный ресурс] / Официальный сайт Регионы Беларуси. – Минск, 2012. Режим доступа : http://www.by.all.biz/regions. – Дата доступа: 20.09.2016

58 Афанасьева, О.В. Вандышева, С.С. Мингалеева, Г.Р. Оценка эффективности мини-ТЭС, работающих на твердом топливе // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – № 6 (86). – 2010. – С. 122–126.

59 Вся правда о золе [Электронный ресурс] / А.А. Вишневский, Ф.Л. Капустин. – Режим доступа : http://www.teplit.ru. – Дата доступа : 06.02.2016.

60 Топливо твердое. Методы определения химического состава золы: ГОСТ 10538-87. – Введ. 30.06.87. – М. : Издательство стандартов, 1987. – 14 с.

61 Вода для бетонов и растворов. Технические условия: СТБ 1114-98. – Взамен ГОСТ 23732-79 ; Введ. 01.01.99. – Минск: Минстройархитектуры Республики Беларусь, 1998. – 11 с.

62 Штангенциркули. Технические условия: ГОСТ 166-89. – Гос. комитет СССР по управл. кач-вом прод. и станд. – 1989. – 11 с.

63 Чижов, Р.В. Зависимость прочностных характеристик геополимерного камня от условий набора прочности. / Р. В. Чижов, В. В. Строкова // V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: сб. докладов. / Международное аналитическое обозрение «ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси»; сост.: коллектив авторов. – СПб, 2015. – С. 100–105.