

вым шпатом и кварцем в концентрате при крупности 30–40 % класса –0,074 мм показывает, что свободные чешуйки графита в крупном (+0,25 мм) классе составляют в среднем 36 % от общей массы графитосодержащих зерен. Преобладают бедные (содержание графита до 30–40 %) сростки графита с биотитом. В мелких классах количество сростков с биотитом уменьшается и растет количество сростков с кварц-полевошпатовым агрегатом. Это подтверждает связь крупночешуйчатого графита с биотитом, а мелкочешуйчатый графит чаще встречается в ассоциации с кварцем и полевыми шпатами.

Ихальское месторождение по разведанным запасам крупночешуйчатого графита является одним из крупнейших в Европе. Месторождение характеризуется благоприятными природными и горно-техническими условиями и выгодным географо-экономическим положением. Возможна разработка открытым способом. Месторождение лицензировано, на нем проводятся разведочные работы. По качеству и разведанным запасам руды Ихальского месторождения превосходят руды разрабатываемого Тайгинского месторождения кристаллического графита. Развитая инфраструктура района и близость к Санкт-Петербургу выгодно отличают Ихальское месторождение от месторождения Пестпакша [5], расположенного на юго-западе Мурманской области в 120 км от железнодорожной станции Ковдор в экономически не освоенном районе. Месторождение Пестпакша имеет гидротермально-метасоматический генезис и локализовано в плагиогнейсах и метасоматитах Лапландской зоны гранулитов. Среднее содержание графита в рудах составляет 5,03 % при колебаниях от 3 до 46 %. Графит кристаллический крупно-мелкочешуйчатый. Форма рудных тел не установлена. Месторождение отличается меньшей изученностью и сложным геологическим строением.

Наличие в пределах Ихальского рудного поля Райвмякского щелочного массива с комплексным апатитовым, редкоземельно-титанитовым и потенциальным стронций-барий-полевошпатовым сырьем [8, 9, 12] позволяет рассматривать данную территорию как новый горнорудный район, что повышает инвестиционную привлекательность Ихальского месторождения.

В связи с растущим спросом на кристаллический графит и несомненной потребностью в нем промышленных предприятий Северо-Запада, а также с учетом хорошей обогатимости ихальских графитовых руд промышленное освоение Ихальского месторождения представляется целесообразным и своевременным.

Руды скрытокристаллического и мелкочешуйчатого кристаллического графита, развитые на территории республики, могут представлять промышленный интерес лишь как попутное полезное ископаемое. Первые трудно поддаются обогащению методами флотации и имеют низкое (для руд данного типа) содержание углерода. Вторые обогащаются методами флотации с получением высокозольных концентратов, но установлены лишь в виде небольших по размеру обособленных рудных тел.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Балтыбаев, Ш.К. Свекофеннский пояс Фенноскандии: пространственно-временная корреляция раннепротерозойских эндогенных процессов / Ш.К. Балтыбаев, О.А. Левченко, Л.К. Левский. — СПб.: Наука, 2009. — 328 с.
2. Бискэ, Н.С. Графитовое оруденение Северного Приладожья (геология и генетические особенности) / Н.С. Бискэ. — Петрозаводск, Карельский филиал АН СССР, 1987. — 172 с.
3. Бискэ, Н.С. Необычное углеродное вещество в черных сланцах соанлахтинской свиты (Северное Приладожье) / Н.С. Бискэ // Геология и полезные ископаемые Карелии. — 2016. — КарНЦ РАН. — Вып. 18. — С. 40–47.
4. Великославинский, Д.А. Сравнительная характеристика регионального метаморфизма умеренных и низких давлений / Д.А. Великославинский. — Л.: Наука, 1972. — 190 с.
5. Дуракова, А.Б. Основные черты геологического строения и графитоносность юго-западного фрагмента Лапландской зоны гранулитов / А.Б. Дуракова, В.А. Павлов, О.Б. Кузнецов // Отечественная геология. — 2010. — № 3. — С. 33–39.
6. Иващенко, В.И. Золото и платина Карелии: формационно-генетические типы оруденения и перспективы / В.И. Иващенко, А.И. Голубев. — Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. — 369 с.
7. Каменева, Е.Е. Обогащение минерального сырья Карелии / Е.Е. Каменева, Л.С. Скамницкая. — Петрозаводск: Изд. КарНЦ РАН, 2003. — 230 с.
8. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Кн. 1. / Ред. А.Г. Леонтьев, В.П. Михайлов. — Петрозаводск: Карелия, 2005. — 280 с.
9. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Кн. 2. / Ред. В.П. Михайлов, В.Н. Аминов. — Петрозаводск: Карелия, 2005. — 356 с.
10. Справочник по обогащению руд. Т. 3. Обогащительные фабрики. — М., 1984. — С. 296–303.
11. Степанов, К.И. Отчет по геологическому доизучению м-ба 1:200000 Сортавальской площади, составлению и подготовке к изданию комплекта Государственной геологической карты масштаба 1:200000 листов Р-35-XXIV, Р-36-XXIX / К.И. Степанов, Г.Н. Санина, В.А. Богачев. — СПб., 2006.
12. Хазов, Р.А. Рифейский калиевый щелочной магматизм южной части балтийского щита / Р.А. Хазов, М.Г. Попов, Н.С. Бискэ. — СПб.: Наука, 1993. — 218 с.
13. Шульдинер, В.И. Возрастное и формационное расчленение раннекембрийских образований Северо-Западного Приладожья / В.И. Шульдинер, И.В. Козырева, Ш.К. Балтыбаев // Стратиграфия. Геологическая корреляция. — 2000. — Т. 8. — № 6. — С. 20–33.
14. Biske, N. Geology and commercial assessment of graphite deposits in the eastern Fennoscandian Shield. Tutkimus-raportti / N. Biske, L. Skamnitskaya, V. Mikhailov, O. Sarapää. — 1991. — ТКК. — P. 39–48.
15. Graphite, N (2017). About graphite <http://northerngraphite.com>. (30.07.2018).
16. Sarapää, O. Discovery potential of hi-tech metals and critical minerals in Finland / O. Sarapää, L.S. Lauri, T. Ahtola et al. — Tutkimusraportti. — 2015. — N 219. — P. 1–54.

© Бискэ Н.С., Скамницкая Л.С., 2018

Бискэ Наталия Сергеевна // nataliabiske@yandex.ru  
Скамницкая Любовь Степановна // skamnits@krc.karelia.ru

УДК 502.21:691.335

**Жерновский И.В., Кожухова Н.И. (Белгородский государственный технологический университет)**

### **ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ НИЗКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЗОЛ УНОСА**

*В работе приводятся результаты разработки методики прогнозной оценки реакционной активности низкокальциевых зол уноса для получения геополимерных вяжущих. Предлагаемая методика отработана на золах уноса углей*

*Южно-Африканской каменноугольной провинции и основана на использовании трех характеристик зол уноса — экспериментально определяемых величины удельной поверхности и концентрации аморфной стеклофазы, а также же степени полимеризации кремнезема в стеклофазе. **Ключевые слова:** зола уноса, геополимеры, полимеризация кремнезема, прочность при сжатии, прогноз прочности.*

Zhernovskiy I.V., Kozhukhova N.I. (Belgorod State Technological University)

#### FORECAST ASSESSMENT OF COMPRESSIVE STRENGTH IN GEOPOLYMER BINDERS BASED ON LOW-CALCIUM FLY ASH

*In this work the results of developed method for forecast assessment of low-calcium fly ash reactivity in geopolymer binder. This method was applied for fly ash produces from coal of South Africa. It is based on using of the three followings genetic characteristics of fly ash: specific surface area, content of vitreous phase, polymerization degree of  $\text{SiO}_2$  in vitreous phase those were determined experimentally. **Keywords:** fly ash, geopolymers, polymerization degree of silica, compressive strength, forecast assessment of compressive strength.*

Проблема утилизации шлакозольных отходов топливно-энергетической индустрии составляет важнейшую задачу рационального природопользования. Заметную роль в ее реализации играет строительная отрасль. При этом если первоначально задача утилизации зол уноса решалась путем использования их в качестве тонкодисперсного наполнителя бетонов, то в последнее время эти отходы представляют интерес как основной компонент щелочеактивированных алюмосиликатных вяжущих — геополимеров.

Одним из препятствий на пути внедрения геополимерных вяжущих на основе зол уноса в практику строительства является вариативность их свойств как техногенных минеральных образований, в процессе формирования которых невозможно осуществить стандартизованный технологический контроль стабильных выходных характеристик материала, в отличие, например, от технологического контроля сырьевых материалов при производстве портландцемента.

К одним из неразработанных аспектов получения щелочеактивированных алюмосиликатных (геополимерных) вяжущих на основе отходов углесжигания — низкокальциевых зол уноса является оценка активности сырьевых материалов в процессе щелочной активации. Как известно, твердение геополимерных вяжущих на основе низкокальциевых зол уноса является многофакторным процессом, кинетика которого (скорость набора прочности) зависит от химического, минерального и фазового состава зол уноса, степени их дисперсности, типа и концентрации щелочного активатора, температуры твердения и др. [5–8].

В частности, основными характеристиками низкокальциевых зол уноса, положительно влияющими на формирование вяжущих свойств геополимеров при щелочной активации, являются: процент несгоревшего

материала менее 5 %; содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 10 %; низкое содержание  $\text{CaO}$ ; содержание активного диоксида кремния между 40–50 %; процент частиц размером менее 45 мкм от 80 до 90 %, а также высокое содержание аморфной стеклофазы [5].

Следует отметить, что несмотря на достаточно большое внимание исследователей к химическим, минеральным и фазово-структурным особенностям низкокальциевых зол уноса и входящей в их состав стеклофазы [8, 15], вопросы оценки реакционной активности зол уноса при щелочной активации для создания геополимерных вяжущих еще не получили достаточного развития.

В известных работах испанских исследователей [6, 7] предложено два ранее не использовавшихся метода оценки реакционной активности зол уноса путем определения количества наиболее реакционно активной составляющей — стеклофазы. В этих исследованиях содержание стеклофазы определялось параллельно методами РФА и ЯМР с целью установления эффективности предлагаемых методик.

*Метод 1* заключается в обработке зол уноса 1%-ным раствором HF с последующим выделением нерастворимого остатка путем нейтрализации остаточной твердой фазы, ее высушивания и дальнейшего кальцинирования при температуре 1000 °C [6].

*Метод 2* основан на обработке NaOH-активированной золы уноса в возрасте 7 сут 37%-ным раствором HCl с выделением нерастворимого остатка путем нейтрализации остаточной твердой фазы, ее высушивания и последующего кальцинирования при температуре 1000 °C [7] аналогично методу 1.

В обоих случаях значения концентрации стеклофазы согласуются с данными, полученными с помощью методов РФА и ЯМР для этих зол уноса. Тем самым подтверждается эффективность предложенных методов.

Однако исследования по выявлению корреляционной зависимости структурных и химических характеристик стеклофазы в золах уноса и прочностных характеристик геополимерных вяжущих на их основе ранее не проводились. Прочностные показатели геополимерных вяжущих напрямую зависят от количества Me–Al–Si-геля, формируемого при щелочной активации алюмосиликатного прекурсора. В этом процессе доминирующую роль играет степень растворимости алюмосиликатной стеклофазы в щелочной среде затворителя. Гипотезой исследования, положенной в основу данной работы, является существенная роль структурного состояния стеклофазы зол уноса при ее растворении в среде (растворе) щелочного активатора.

Результаты экспериментальных исследований [10], теоретического изучения [11], моделирования методами молекулярной динамики и статистического моделирования [9] показали, что структура силикатных расплавов формируется из дискретных кремнекислородных анионов и их комплексов — структонов [3]. При этом в качестве интегрального параметра, характеризующего структурное состояние стеклофазы, можно использовать усредненное по всем структонам

число мостиковых связей Si—O—Si. Этот параметр характеризует степень полимеризации кремнекислородного структурного мотива в стеклофазе зол уноса. В частности известно, что диссоциация SiO<sub>2</sub>-материалов наиболее активно происходит в областях с низкими значениями этого показателя [4].

Ранее было показано, что величины интегрального показателя степени SiO<sub>2</sub>-полимеризации стеклофаз различных зол уноса имеют устойчивую отрицательную корреляцию с прочностью при сжатии затвердевшего геополимерного камня [1]. Целью настоящей работы является разработка аналитической методики расчета прогнозной оценки прочности геополимерных вяжущих на основе аналитически определяемых свойств зол уноса.

### Материалы и методы

В первом приближении, активность зол уноса — способность ее стеклофазы растворяться в среде щелочного активатора, зависит от удельной поверхности (площадь контакта со средой активатора), содержания стеклофазы (содержания активного компонента золы) и степени полимеризации (связности) кремнезема стеклофазы, что является показателем ее растворимости. Кроме этого, на величину водопотребности геополимерных вяжущих влияет отклонение формы частиц от сферической (фактор формы). На основании этих предпосылок были выбраны аналитические методы получения необходимой информации, которая позволила бы оценить степень их влияния на формирование конечных эксплуатационных свойств (предел прочности при сжатии) геополимерных вяжущих.

РФА проводился на спектрометре ARL Perform<sup>X</sup> Sequential XRF с использованием штатного программного обеспечения Quantas (Quantas software). Препарирование образцов для РФА включало обжиг при 1000 °С для определения потерь при прокаливании. После этого навеска пробы массой 1 г смешивалась с 6 г Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и расплавлялась в Pt-Au-тигле.

Минеральный и фазовый состав зол уноса был определен на основании данных рентгеновской дифракции. Для определения концентрации стеклофазы по стандартной процедуре [6] в качестве внутреннего стандарта использован металлический кремний в концентрации 10 масс. %.

Дифракционный экспериментальный материал получен на рентгеновском дифрактометре PANalytical XPERT-PRO MPD. Интервал углов дифракции 2θ равен 5–90°, шаг 0,0084°. Время набора импульсов в каждой точке сканирования — 13 с.

Размерная характеристика зол уноса — величина удельной поверхности, была определена методом воздухопроницаемости (по Блейну). Распределение частиц зол уноса по размеру установлено методом лазерной гранулометрии на приборе Mastersizer 2000. Истинная плотность зол уноса определялась с помощью газового пикнометра (AccuPyc II 1340 Pycnometer, Micrometrics). Визуализация морфоструктур зол уноса с предварительным напылением углерода проводилась с помощью электронного сканирующего ми-

кроскопа Zeiss Ultra Plus (Carl Zeiss, Germany) во вторичных электронах.

Образцы геополимеров были синтезированы путем добавления водного раствора NaOH к золе уноса. Поскольку золы уноса имеют различное содержание аморфной и кристаллической фаз и, следовательно, количество реакционно активного SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметно варьируется, было решено сохранять постоянным молярное соотношение реакционно активных оксидов Na<sub>2</sub>O / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равным 0,9 для всех составов. Содержание Na<sub>2</sub>O в золе уноса не учитывалось, поскольку его концентрация в составе исходных зол уноса незначительна. Подвижность всех щелочеактивированных паст на основе зол уноса одинакова. Определение осадки конуса для цементных растворов было адаптировано для щелочеактивированных паст на основе зол уноса. Водо-зольное соотношение подбиралось для каждой золы индивидуально таким образом, чтобы расплав конуса золо-щелочных паст находился в диапазоне 170 — 180 мм. После смешения водного раствора гидроксида натрия и золы уноса пасты были заформованы в виде прямоугольных призм размером 40×40×160 мм, уплотнены на вибростоле и подвергнуты термической обработке при температуре 60 °С в течение 24 ч с дальнейшей расформовкой и выдержкой при температуре ±1 °С и относительной влажности 55 ± 5 % до момента испытания. Определение механических характеристик призм — прочности при сжатии, производились на 1, 7, 28 и 91-е сутки твердения экспериментальных образцов. Показатели прочности при сжатии представляют собой среднее значение результатов шести испытаний.

В качестве экспериментального материала служила выборка 8 образцов низкокальциевых зол уноса углесжигания каменных углей ЮАР и геополимерных вяжущих на их основе.

### Результаты и обсуждение

Свойства зол уноса в составе щелочеактивированных материалов в значительной степени зависят от дисперсных характеристик зол уноса, в частности от удельной поверхности, которая изменяется в зависимости от характеристик исходных углей и технологических условий сжигания.

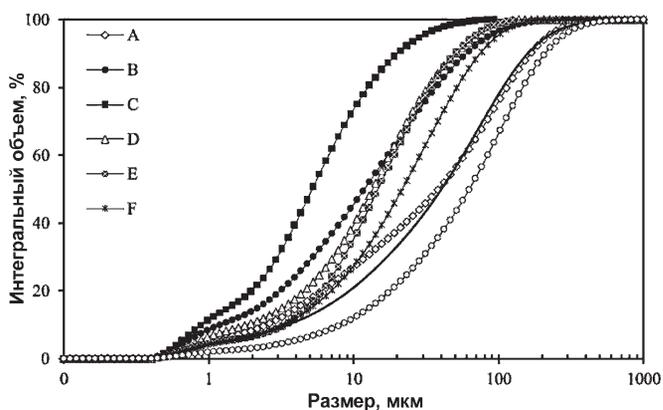


Рис. 1. Распределение частиц зол уноса по размерам

**Таблица 1**  
**Характеристики зол уноса и прочность при сжатии геополимерных вяжущих**

Параметры	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,22	2,26	2,35	2,30	2,31	2,31	2,27	2,14
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг: по Блейну по РРЧ	232,2	316,2	452,4	368,0	303,6	292,7	247,1	171,6
	183,6	304,5	445,8	303,4	192,9	178,1	158,9	79,3
Фактор формы ( $\xi$ ), мкм	1,26	1,04	1,01	1,21	1,57	1,64	1,56	2,16
<45 мкм, %	51,96	83,02	97,98	86,39	86,02	73,43	51,19	38,22
d <sub>10</sub> , мкм	2,6	1,3	0,8	1,9	3,2	3,2	3,5	8,6
d <sub>50</sub> , мкм	42	11	5	14	14	21	42	62
d <sub>90</sub> , мкм	168	62	21	51	51	76	168	226
Прочность при сжатии, МПа: на 1 сут на 7 сут на 28 сут на 91 сут	28,8	35,9	60,3	42,3	22,2	18,4	8,6	3,5
	35,6	40,3	63,3	46,5	22,3	19,4	9,8	4,9
	45,9	51	75,4	54,6	26,2	20,9	18,4	9,1
	67,1	71,3	88,9	67,8	36,1	27,1	31,7	16,5

Примечание: РРЧ — распределение размеров частиц по данным лазерной granulометрии

Повышенное содержание более мелких частиц в золе уноса приводит к увеличению удельной поверхности, что, в свою очередь, ведет к увеличению площади взаимодействия реакционно активных компонентов зол уноса со щелочной средой затворения.

Дисперсность зол уноса определялась с помощью лазерной granulометрии. Из зависимости, приведенной на рис. 1, следует, что зола уноса *C* содержит в своем составе наибольшее количество частиц менее 45 мкм с последующим снижением этого значения для экспериментальных зол уноса в следующей последовательности: *D, E, B, F, A, G* и *H*. Очевидно, что зола уноса *C* является наиболее тонкодисперсной в сравнении с остальными золами, имея около 50 % частиц размером менее 5 мкм. Все исследуемые золы смогут быть разделены на 3 группы в соответствии с дисперсностью: очень дисперсные (зола уноса *C*), дисперсные (*D, E, B, F*) и грубодисперсные (*G* и *H*).

Для определения удельной поверхности зол уноса был проведен сравнительный анализ, основанный на методе Блейна, — испытание на воздухопроницаемость для всех восьми зол уноса. При этом были использованы значения истинных плотностей зол уноса, определенные с помощью газового пикнометра (табл. 1). Согласно этим данным, зола уноса *C* имеет наиболее высокие значения удельной поверхности с уменьшением этого показателя в золах уноса в следующей последовательности: *D, B, E, F, G, A* и *H*.

Несмотря на важность размера частиц и дисперсности зол уноса для определения реакционной активности нельзя оставить без внимания форму частиц, поскольку она оказывает влияние на водопотребность зол уноса при приготовлении удобоукладываемой смеси. Для количественной оценки размера частиц зол уноса был введен фактор формы как характеристики, влияющей на удобоукладываемость вяжущей композиции [13]. Фактор формы равный 1 характеризует сферические частицы, больше 1 — несферические частицы угловатой формы, а также агломерированные

частицы. Этот параметр определяется путем простого сравнения удельной поверхности по методу Блейна (метод воздухопроницаемости) и расчетной удельной поверхности на основании данных granulометрического распределения частиц при условии, что зола уноса состоит из дискретных сфер.

На рис. 2 представлена графическая интерпретация параметра фактора формы. Следует отметить, что золы уноса *B* и *C* находятся близко к прямой расчетной удельной поверхности. Это значит, что золы уноса, скорее всего, состоят

из сферических частиц. Более значительные расхождения между измеренными и расчетными величинами удельной поверхности свидетельствуют о большем количестве несферических и агломерированных частиц в золе уноса.

Для оценки особенностей морфологии поверхностей частиц зол уноса и подтверждения полученных значений фактора формы были получены РЭМ-микроснимки для всех исследуемых зол уноса (рис. 3) Частицы зол уноса *B* и *C* имеют преимущественно сферическую форму и гладкую поверхность. При этом зола уноса *C* имеет более мелкие частицы по сравнению с остальными золами. Золы уноса *A* и *D* имеют меньше сферических частиц, а также содержат определенную долю агломератов. Золы уноса *E* и *F* являются довольно тонкодисперсными и несферическими по своей природе, *G* и *H* — наиболее крупнодисперсные среди остальных представителей с большим содержанием крупных агрегатов (агломератов). При этом зола уноса *H* имеет более шероховатую поверхность частиц в сравнении с золой уноса *G*. Последние четыре упомянутые золы уноса будут характеризоваться более высокой водопотребностью из-за

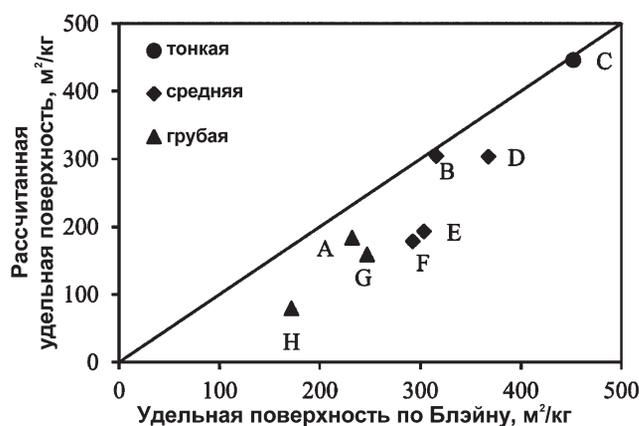


Рис. 2. Схема для фактора формы

формы и размера частиц в сравнении с первыми четырьмя золами.

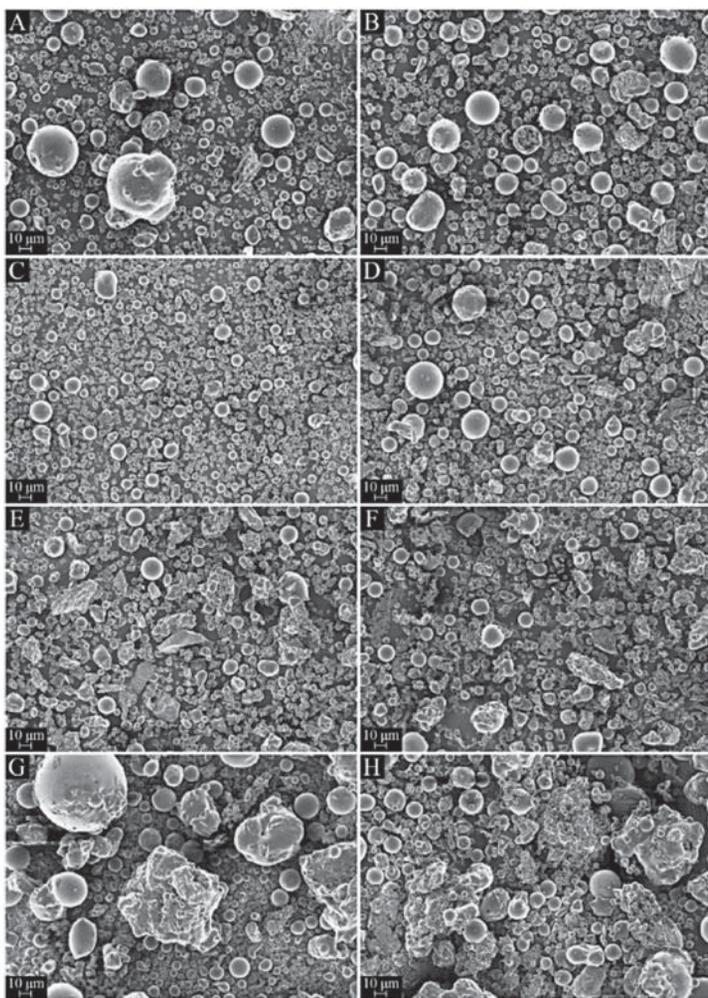
Результаты химического анализа исследуемых зол уноса представлены в табл. 2. В соответствии с результатами химического анализа все золы уноса представляют собой высококремнеземистые (кислые) вещества, поскольку содержание в них свободного (реакционно активного) СаО не превышает 10 %.

Рентгенометрическая диагностика минеральных кристаллических фаз зол уноса проводилась с использованием базы дифракционных данных PDF-2. Полнопрофильный количественный РФА (рентгенофазовый анализ) выполнен с применением программы DDM v.1.95e

**Таблица 2**  
**Химический состав зол уноса (масс.%)**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
SiO <sub>2</sub>	57,30	54,90	53,40	50,80	51,90	47,10	51,50	57,80
TiO <sub>2</sub>	1,57	1,62	1,69	1,74	1,60	1,72	1,72	1,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,60	31,50	31,80	31,10	29,20	32,80	30,50	27,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,89	3,53	3,69	3,50	3,05	3,22	4,70	6,13
MnO	0,04	0,04	0,03	0,04	0,06	0,04	0,05	0,08
MgO	0,89	1,00	1,12	1,49	1,41	1,90	1,49	0,68
CaO	4,79	4,55	4,59	5,78	7,55	7,67	6,49	3,45
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,40	0,26	0,11	0,31	<0,01	<0,01	<0,01
K <sub>2</sub> O	0,86	0,83	0,92	1,06	1,19	0,59	0,91	0,98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28	0,37	0,67	0,80	0,54	0,61	0,61	0,36
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,04	0,06	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,04	0,00	0,04
ZrO <sub>2</sub>	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05
SrO	0,12	0,13	0,15	0,32	0,27	0,22	0,20	0,08
WO <sub>3</sub>	0,08	0,04	<0,01	<0,01	0,05	0,06	0,03	0,06
BaO	0,14	<0,01	0,16	0,22	0,16	0,14	0,14	<0,01
ППП	0,16	0,96	1,38	2,83	2,67	3,73	1,51	1,63
Сумма	100,02	99,98	99,98	99,92	100,04	99,92	99,94	99,92

Примечание: ППП — потери при прокаливании



**Рис. 3.** РЭМ-снимки зол уноса

в варианте DDM-алгоритма (Derivative Difference Minimization — минимизация производной разностной кривой) [14]. Преимущество использования в расчетных полнопрофильных процедурах этого алгоритма заключается в отсутствии необходимости уточнения параметров линии фона рентгенограммы.

В качестве структурных моделей для полнопрофильного РФА использовались данные ICSD: α-кварц (174-ICSD), муллит (66445-ICSD), магнетит (26410-ICSD), гематит (15840-ICSD), известь (61550-ICSD), периклаз (52026-ICSD) и кремний (29288-ICSD).

Стратегия полнопрофильного РФА включала в себя уточнение следующих параметров: смещение нуля счетчика и плоскости образца, масштабные факторы всех фаз, параметры решеток фаз, профильные параметры фаз и др. В качестве профильной функции использовался pseudo-Voigt. Для доминирующих фаз вместо уточнения формальных параметров уширения UVW уточнялись параметры анизотропного уширения профилей отражений. При этом для кремния уточнялись анизотропные параметры размерного уширения отражений и уширения, вызванного микронапряжениями. Для α-кварца и муллита уточнялись только параметры анизотропного размерного уширения. Кроме этого, для кремния, α-кварца и муллита уточнялись изотропные тепловые параметры. Координаты атомов уточнялись для α-кварца, а для муллита — параметры заселенности позиций атомов Si, Al<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> и O<sub>4</sub> (66445-ICSD).

**Таблица 3**  
**Фазовый состав зол уноса, масс. %**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
Кварц	10,0	9,4	8,5	7,2	10,6	5,5	9,9	9,0
Муллит	16,0	22,2	18,3	16,4	23,9	27,6	24,0	19,5
Магнетит	0,9	1,3	1,1	1,2	0,9	1,3	2,1	2,1
Гематит	—	—	—	1,0	1,2	0,8	1,2	1,6
Известь	—	0,5	0,5	0,6	1,0	0,7	0,4	—
Периклаз	—	—	—	0,8	0,8	0,9	0,7	—
Стекло-фаза	73,1	66,6	71,6	72,8	61,6	63,2	61,7	67,8

Фазовый состав зол уноса, определенный полнопрофильным количественным РФА, представлен в табл. 3. Золо уноса состоят в основном из аморфной фазы с кристаллическими включениями муллита и кварца, а также незначительного количества других минералов. Количество аморфной фазы в золах уноса представляет наибольший интерес, поскольку это наиболее реакционно активная часть в любой золе уноса. Так, золы уноса *A*, *D* и *C* характеризуются наиболее высоким содержанием аморфной фазы, затем по степени понижения — *H* и *B* с умеренным содержанием аморфной фазы. В золах уноса *F*, *G* и *E* содержится наименьшее количество аморфной фазы — немного выше 60 масс. %.

Типичный пример проведения полнопрофильного количественного РФА приведен в виде DDM-диаграммы на рис. 4.

Не подлежит сомнению, что аморфная фаза золы уноса представляет собой наиболее реакционно активную ее часть, играющую основную роль в процессах геополимеризации. Однако структурные характеристики стеклофазы будут различаться во всех золах из-за различий в минеральном составе включений используемого угля, условий его сжигания и охлаждения.

В качестве количественного показателя, характеризующего реакционную способность силикатной стеклофазы зол уноса, можно использовать величину степени связности (полимеризации) кремнекислородного структурного мотива стеклофазы по формуле А. Аппена [13]:

$$f_{\text{SiO}_2} = \frac{v_{\text{SiO}_2}}{v_{\text{Me}_2\text{O}} + v_{\text{MeO}} + 3v_{\text{Me}_2\text{O}_3} + 2v_{\text{MeO}_2} + 5v_{\text{Me}_2\text{O}_5}}, \quad (1)$$

где  $v$  — молярные содержания кремнезема и окислов металлов в стеклофазе. Физический смысл коэффициента связности иллюстрируется уравнением

$$f_{\text{SiO}_2} = \sum_{i=0}^4 c_i Q^i,$$

где  $Q^i$  — показатели связности  $\text{SiO}_2$ -тетраэдров, т.е. число мостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в структурном мотиве  $\text{SiO}_2$ -кластеров — структуронов, а  $c_i$  — их концентрация в стеклофазе.

В соответствии с положениями кристаллохимии силикатов значения  $f_{\text{SiO}_2}$  могут варь-

роваться в пределах  $0,25 \div 0,5$  (от  $Q^0 - [\text{SiO}_4]^{-4}$  до  $Q^4 - [\text{SiO}_2]^0$ ). Практическое значение этих представлений о структурном состоянии кремнезема в стеклофазе золы уноса заключается в том, что наиболее подверженными активной диссоциации в среде щелочного затворителя будут структуроны с наименьшим числом мостиковых связей [4].

Таким образом, для вычисления  $f_{\text{SiO}_2}$  необходимо знать химический состав стеклофазы зол уноса. Процедура определения химического состава стеклофазы зол уноса заключается в вычитании из значений молекулярных количеств химических компонентов зол уноса соответствующих компонентов, входящих в кристаллические фазы. Поскольку кристаллические фазы в исследуемых золах уноса представлены кварцем, муллитом, магнетитом, гематитом, известью и периклазом, то молекулярные количества химических компонентов, входящих в стеклофазу, можно вычислить из соотношений:

$$\text{SiO}_2^{\text{Glass}} = \text{SiO}_2^{\text{Total}} - (C_{\text{Quartz}} + \text{SiO}_2^{\text{Mullite}}), \quad (2)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Glass}} = \text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Total}} - \text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Mullite}}, \quad (3)$$

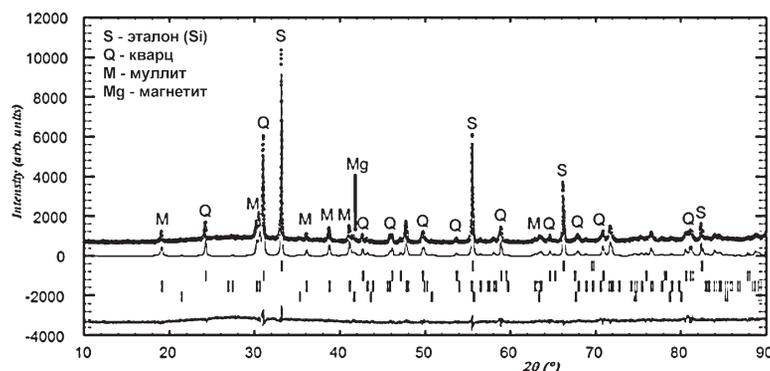
$$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Glass}} = \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Total}} - (\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Magnetite}} + \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Hematite}}), \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{CaO}^{\text{Glass}} &= \text{CaO}^{\text{Total}} - C_{\text{Lime}}, \\ \text{MgO}^{\text{Glass}} &= \text{MgO}^{\text{Total}} - C_{\text{Periclase}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $C$  — массовая концентрация кристаллической фазы, определенная на основе количественного РФА (табл. 3).

Учитывая, что муллит является бертоллидом и имеет переменный состав —  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ , для корректной оценки содержания в муллите компонентов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при полнопрофильном количественном РФА уточнялась заселенность атомов Si и Al в позициях Si, Al<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> и O<sub>4</sub> (66445-ICSD). Рассчитанные с учетом уточнения заселенности атомных позиций кристаллохимические и брутто-формулы ( $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$ ) муллита приведены в табл. 4.

Небольшие невязки в формульных коэффициентах легкого атома кислорода вызваны, скорее всего, недостаточной для такого уточнения интенсивностью



**Рис. 4. DDM-диаграмма образца золы уноса A**

**Таблица 4**  
**Состав муллита зол уноса**

	Химическая формула	Брутто-формула $nAl_2O_3 \cdot mSiO_2$
<b>A</b>	$Al_4[Al_{0,618}Si_{1,382}O_{9,890}]$	$2,309 Al_2O_3 \cdot 1,382 SiO_2$
<b>B</b>	$Al_4[Al_{0,592}Si_{1,406}O_{9,880}]$	$2,296 Al_2O_3 \cdot 1,406 SiO_2$
<b>C</b>	$Al_4[Al_{0,603}Si_{1,397}O_{9,88}]$	$2,302 Al_2O_3 \cdot 1,397 SiO_2$
<b>D</b>	$Al_4[Al_{0,586}Si_{1,413}O_{9,818}]$	$2,293 Al_2O_3 \cdot 1,413 SiO_2$
<b>E</b>	$Al_4[Al_{0,556}Si_{1,443}O_{9,812}]$	$2,278 Al_2O_3 \cdot 1,443 SiO_2$
<b>F</b>	$Al_4[Al_{0,520}Si_{1,479}O_{9,811}]$	$2,260 Al_2O_3 \cdot 1,479 SiO_2$
<b>G</b>	$Al_4[Al_{0,430}Si_{1,470}O_{9,740}]$	$2,215 Al_2O_3 \cdot 1,470 SiO_2$
<b>H</b>	$Al_4[Al_{0,526}Si_{1,474}O_{9,760}]$	$2,263 Al_2O_3 \cdot 1,474 SiO_2$

отражений муллита и отношением сигнал-фон рентгенограмм. С учетом переменного состава муллита соотношения формул (2) — (3) будут приведены к виду:

$$SiO_2^{Glass} = SiO_2^{Total} - \left( C_{Quartz} + \frac{mM_{SiO_2}}{mM_{SiO_2} + nM_{Al_2O_3}} C_{Mullite} \right),$$

$$Al_2O_3^{Glass} = Al_2O_3^{Total} - \frac{nM_{Al_2O_3}}{mM_{SiO_2} + nM_{Al_2O_3}} C_{Mullite},$$

где  $n$  и  $m$  — формульные коэффициенты брутто-формулы муллита (табл. 3),  $M_{SiO_2}$  и  $M_{Al_2O_3}$  — молекулярные массы  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ ,  $\frac{mM_{SiO_2}}{mM_{SiO_2} + nM_{Al_2O_3}}$  и  $\frac{nM_{Al_2O_3}}{mM_{SiO_2} + nM_{Al_2O_3}}$  — массовые доли компонентов  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  в муллите.

Кроме этого, следует привести соотношение формулы (4) к виду, в котором магнетит ( $Fe_3O_4$ ) будет выражен через гематитовую молекулу ( $Fe_2O_3$ ). Очевидно, это можно сделать, если принять во внимание, что отношение молекулярных масс магнетита к гематиту  $\frac{M_{Fe_3O_4}}{M_{Fe_2O_3}} = 1,45$ . Тогда соотношение (4) будет иметь вид:

$$Fe_2O_3^{Glass} = Fe_2O_3^{Total} - \left( \frac{C_{Magnetite}}{1,45} + C_{Hematite} \right).$$

Используя данные химического состава зол уноса (табл. 1), количественного РФА (табл. 3) и приведенных выше соотношений, можно

рассчитать (нормированный к 100 %) химический состав стеклофазы исследованных зол уноса (табл. 5).

Приведенные в табл. 2 и 5 химические составы зол уноса и их стеклофаз позволяют составить общее представление о взаимоотношениях их химического состава. В частности, стеклофазы характеризуются повышенным по сравнению с золами уноса отношением  $SiO_2 / Al_2O_3$  и большой величиной вариации этого параметра (табл. 6).

На основе полученного химического состава стеклофазы зол уноса по формуле (1) можно рассчитать величину степени полимеризации кремнезема (табл. 7).

Для того чтобы охарактеризовать реакционную активность золы уноса и определить ее потенциальную эффективность при щелочной активации, предлагается ввести параметр, который может быть выражен следующей формулой:

$$K = \frac{S^{Блейн}}{\xi} \cdot C_{аморфн.} \cdot \exp(f_{SiO_2}) \text{ или}$$

$$K = S^{ППЧ} \cdot C_{аморфн.} \cdot \exp(f_{SiO_2}),$$

где  $S^{Блейн}$  — удельная поверхность золы уноса, определяемая по методу Блейна (метод воздухопроницаемости);  $S^{ППЧ}$  — теоретическая удельная поверхность,

**Таблица 5**  
**Химический состав стеклофазы (масс.%)**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
$SiO_2$	58,90	60,02	56,82	55,85	58,75	56,73	57,35	65,03
$TiO_2$	2,14	2,45	2,40	2,48	2,70	2,88	2,83	1,86
$Al_2O_3$	24,27	23,01	25,97	27,15	19,91	21,54	21,80	19,80
$Fe_2O_3$	4,47	3,99	4,16	2,38	2,08	2,55	3,38	4,62
$MnO$	0,05	0,06	0,04	0,05	0,10	0,07	0,08	0,12
$MgO$	1,21	1,52	1,59	0,98	1,03	1,67	1,30	1,01
$CaO$	6,54	6,14	5,80	7,37	11,06	11,66	10,02	5,17
$Na_2O$	0,27	0,60	0,37	0,16	0,53	0,01	0,01	0,01
$K_2O$	1,17	1,25	1,31	1,51	2,01	0,99	1,49	1,47
$P_2O_5$	0,38	0,55	0,95	1,14	0,90	1,02	1,01	0,54
$Cr_2O_3$	0,04	0,06	0,09	0,05	0,05	0,03	0,05	0,03
$V_2O_5$	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,06	0,01	0,05
$ZrO_2$	0,05	0,05	0,04	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08
$SrO$	0,17	0,20	0,21	0,45	0,45	0,36	0,32	0,12
$WO_3$	0,10	0,06	0,01	0,01	0,08	0,10	0,05	0,08
$BaO$	0,19	0,01	0,23	0,31	0,27	0,24	0,23	0,01

**Таблица 6**  
**Отношение  $SiO_2$  к  $Al_2O_3$  в золах уноса и в аморфных фазах этих зол**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
$(SiO_2/Al_2O_3)_{Fly\ ash}$	1,936	1,743	1,679	1,633	1,777	1,436	1,689	2,117
$(SiO_2/Al_2O_3)_{Amorph}$	2,427	2,608	2,188	2,057	2,950	2,633	2,631	3,285

**Таблица 7**  
**Степень полимеризации (связности) аморфной фазы в золе уноса**

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
$f_{SiO_2}$	0,325	0,346	0,292	0,294	0,382	0,339	0,332	0,408

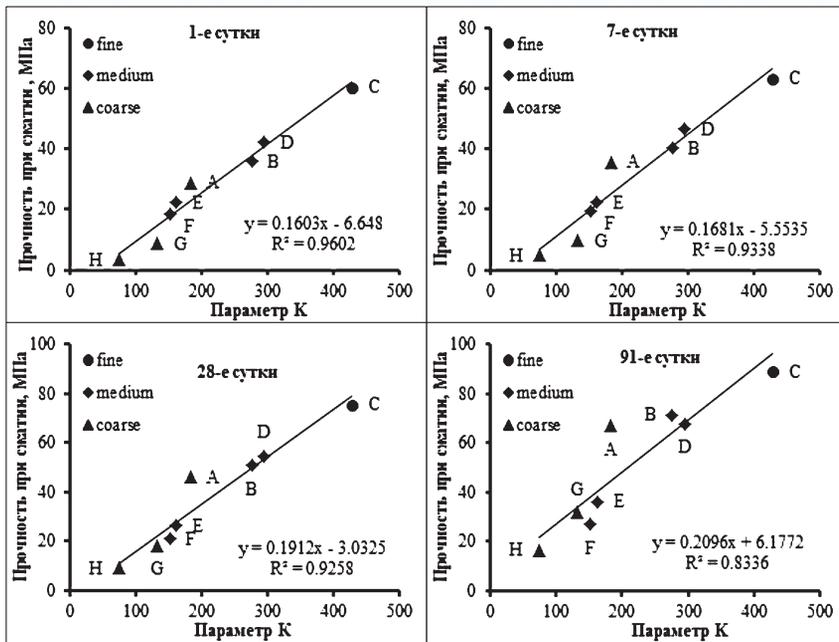


Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии геополимерных вяжущих на основе зол уноса от величины параметра  $K$

определяемая из данных размерного распределения частиц (гранулометрический анализ);  $\xi$  — фактор формы частиц золы уноса, определяемый как соотношение экспериментальной и расчетной значений удельной поверхности;  $C_{\text{аморфн}}$  — концентрация аморфной фазы в золе уноса;  $f_{\text{SiO}_2}$  — величина степени полимеризации кремнезема, определяемая по формуле (1).

С целью уменьшения величины параметра  $K$  концентрацию стеклофазы целесообразно использовать в абсолютных значениях (не в процентах), а величину удельной поверхности в  $\text{м}^2/\text{кг}$ .

На рис. 5 проиллюстрирована зависимость, аппроксимированная линейной функцией, между расчетным значением параметра  $K$  и прочностью при сжатии геополимерных вяжущих на основе зол уноса в различном возрасте. Дополнительно введены обозначения относительных размерных показателей зол уноса.

Как следует из полученных результатов, при твердении геополимерных вяжущих в течение первых суток зависимость прочности при сжатии  $f(K)$  достаточно удовлетворительно описывается линейной зависимостью  $R^2 = 0.9602$ . На более поздних сроках твердения наблюдаются существенные отклонения указанной зависимости от линейной, что, по-видимому, связано с процессами эпигенетического структурообразования в геополимерных вяжущих.

Таким образом, приведенная методика может быть использована в качестве расчетной прогнозной оценки реакционной активности низкокальциевых зол уноса (высокие значения параметра  $K$ ) и прочностных показателей геополимерных вяжущих на ранних сроках твердения [13]. Параметр  $K$  может быть использован как сравнительный инструмент для ранжирования зол уноса по их эффективности.

Предложенная методика может быть отнесена к достаточно экспрессной. Так, с учетом оперативного

проведения РФА, полнопрофильного количественного РФА и определения удельной поверхности, а также достаточно примитивной алгоритмизации расчетов по приведенным формулам оценка прогнозной реакционной активности низкокальциевых зол уноса займет несколько часов.

Работа выполнена в рамках реализации Программы развития опорного университета с использованием оборудования Центра высоких технологий на базе БГТУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кожухова, Н.И. Геополимерное вяжущее и бетон на основе зол уноса ТЭС. Особенности структурообразования и принципы получения геополимеров / Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский. — Lambert Academic Publishing, 2015. — Р. 183.
2. Кожухова, Н.И. Влияние различных рентгеноаморфной фазы в составе низкокальциевых алюмосиликатов на прочностные свойства геополимерных систем / Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, К.Г. Соболев // НТЖ Вестник БГТУ. — 2018. — № 4. — С. 5–11.
3. Поляков, В.Б. Анализ диспропорционирования  $Q^n$ -структуров при моделировании структуры расплавов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  / В.Б. Поляков, А.А. Арискин, А.В. Шильдт // Физика и химия стекла. — 2010. — Т. 36. — № 5. — С. 727–738.
4. Dove, P.M. Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs. / P.M. Dove, N. Han, A.F. Wallace, J.J. De Yoreo // PNAS. — July 22. — 2008. — V. 105. — N 29. — P. 9903–9908.
5. Fernández-Jiménez, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements / A. Fernández-Jiménez, A. Palomo // Fuel, 82. — 2003. — P. 2259–2265.
6. Fernández-Jiménez, A. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity / A. Fernández-Jiménez, A. De La Torre, A. Palomo et al. // Fuel, 85. — 2006. — P. 625–634.
7. Fernández-Jiménez, A. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction / A. Fernández-Jiménez, A. De La Torre, A. Palomo et al. // Fuel, 85. — 2006. — P. 1960–1969.
8. Fernández-Jiménez, A. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes / A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz // Microporous and Mesoporous Materials, 91. — 2006. — P. 111–119.
9. Lacy, E.D. A statistical model of polymerization/depolymerization relationships in silicate melts and glasses / E. D. Lacy // Phys. Chem. Glasses. — 1965. — V. 6. — P. 171 — 180.
10. Lentz, C.W. Silicate minerals as sources of trimethylsilyl silicates and silicate structure analysis of sodium silicate solutions / C.W. Lentz // Inorg. Chem. — 1964. — V. 3. — P. 574 — 579.
11. Masson, C.R. Anionic composition of glass-forming melts / C.R. Masson // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1977. — V. 25. — P. 3 — 41.
12. Williams, R.P. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD / R.P. Williams, A. van Riessen // Fuel, 89. — 2010. — P. 3683 — 3692.
13. Shekhovtsova, J. Estimation of fly ash reactivity for use in alkali-activated cements — A step towards sustainable building material and waste utilization / J. Shekhovtsova, I. Zhernovsky, M. Kovtny et al. // Journal of Cleaner Production. — 2018. — V. 178. — P. 22 — 33.
14. Solov'ov, L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solov'ov // Journal of Applied Crystallography. — 2004. — N 37. — P. 743 — 749.
15. Ward, C.R. Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry / C.R. Ward, D. French // Fuel, 85. — 2006. — P. 2268 — 2277.

© Жерновский И.В., Кожухова Н.И., 2018

Жерновский Игорь Владимирович // Zhernovsky.igor@mail.ru  
Кожухова Наталья Ивановна // kozhuhovanata@yandex.ru