

Получение геополимеров с использованием механоактивированной смеси золы уноса с кальцитом и жидкого стекла

Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Залкинд О.А., Иванова А.Г., Кругляк Е.А.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, a.kalinkin@ksc.ru

Аннотация. Исследованы вяжущие свойства геополимерной механоактивированной композиции на основе золы уноса Апатитской ТЭЦ с добавкой природного кальцита и применением в качестве щелочного агента жидкого стекла. Показано, что добавка кальцита к золе и механоактивация сырья существенно повышает прочность геополимеров.

Ключевые слова: зола уноса, геополимеры, кальцит, механоактивация.

Preparation of geopolymers using mechanically activated composition of fly ash with calcite and liquid glass

Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Zalkind O.A., Ivanova A.G., Kruglyak E.A.
Tananaev Institute of Chemistry, Federal Research Centre KSC of RAS, Apatity, a.kalinkin@ksc.ru

Abstract. The binding properties of a geopolymer mechanically activated composition based on fly ash of the Apatity Thermal Power Plant with the addition of natural calcite and the use of liquid glass as an alkaline agent have been investigated. It has been shown that the addition of calcite to the fly ash and mechanical activation of the raw materials significantly increase the strength of geopolymers.

Key words: fly ash, geopolymers, calcite, mechanical activation.

Введение

Предприятия угольной энергетики обеспечивают в РФ четверть всей производимой электроэнергии (Любимова и др., 2019). Твердые отходы этих предприятий – зола (зола уноса) и шлак – составляют 5-20 % от сжигаемого угля. Основная масса отходов представлена золой, а доля шлака зависит от степени измельчения сжигаемого топлива. Зола после улавливания отбирается в сухом состоянии для последующего использования или путем гидроудаления в смеси со шлаком направляется в золошлаковые отвалы, занимающие большие территории и негативно влияющие на экологическую ситуацию. Золошлаковые отходы подразделяют на две группы – низкокальциевые или кислые, содержащие менее 10 % оксида кальция, и высококальциевые или основные, в составе которых более 10 % CaO. Главной областью применения отходов предприятий угольной теплоэнергетики является строительная индустрия (Делицин и др., 2012; Yao et al., 2015; Gollakota et al., 2019; Panda, Dash, 2020). Низкокальциевые золы и золошлаковые смеси используются в составе известково-зольных цементов, а также как мелкозернистые заполнители бетонов. Высококальциевые золы могут применяться как самостоятельные вяжущие. Степень утилизации зол и шлаков в нашей стране не превышает 10 %, поэтому актуальным является поиск новых путей их применения.

На протяжении последнего десятилетия наблюдается неуклонный рост фундаментальных и прикладных исследований, направленных на получение геополимерных материалов – подкласса вяжущих щелочной активации. Геополимеры рассматриваются в качестве альтернативы портландцементу и имеют большой потенциал для применения в строительной отрасли как эффективные и долговечные цементы и бетоны (Ren et al., 2021; Shehata et al., 2021). Помимо этого, на основе геополимеров могут быть созданы полифункциональные термостойкие материалы, реагенты для очистки сточных вод, материалы блоков для иммобилизации экологически опасных отходов и др. (Vlachakis et al., 2020). Низкокальциевые золоотходы от сжигания угля являются востребованным сырьем для синтеза геополимеров, поскольку они имеют преимущественно алюмосиликатный состав, обладают высокой дисперсностью, а их запасы многократно превышают количества других отходов, используемых в технологиях геополимерных материалов. Реакционная способность зол в

процессах геополимеризации существенно колеблется в зависимости от вида исходного угля и зависит от содержания и состава стеклофазы в составе золы. Кристаллические фазы золы – обычно муллит, кварц, магнетит - относительно инертны в геополимерном синтезе (Fernandez-Jimenez et al., 2003; Zhang et al., 2016). Для повышения реакционной способности зол, особенно низкокальциевых, и, соответственно, прочностных характеристик геополимеров эффективным инструментом является механическая активация (МА) (Kumar et al., 2007). Другой подход, который в последнее время используется для этих же целей, – применение различных добавок к алюмосиликатному сырью, в частности, карбонатных (Aboulayt et al., 2017). В данной работе мы исследовали вяжущие свойства геополимеров на основе низкокальциевой золы и жидкого стекла (щелочного агента) одновременно с введением в состав композиции карбонатной добавки (кальцита) и использованием МА сырья.

Результаты и их обсуждение

Синтез геополимеров проводили с использованием низкокальциевой золы Апатитской ТЭЦ (Мурманская обл.). Главным компонентом золы является стеклофаза, а ее основные кристаллические составляющие - кварц и муллит. По данным гранулометрического анализа содержание фракций менее 53.3, 14.6 и 3.8 мкм в золе составляет 90, 50 и 10 % соответственно. В качестве карбонатной добавки использовали природный кальцит (~98 % CaCO₃, примесные минералы – авгит и полевой шпат). Кальцит был отобран из карбонатита Ковдорского массива, Мурманская область. Для экспериментов применяли фракцию измельченного кальцита, прошедшую через сито 0.315 мм. В таблице приведен химический состав золы и кальцита.

Таблица 1. Химический состав золы и кальцита, мас. %.

Table 1. Chemical composition of fly ash and calcite, wt %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C	P ₂ O ₅	TiO ₂	п.п.п.
зола	56.26	18.39	8.58	0.69	2.14	2.60	0.18	4.04	1.32	0.88	0.32	1.13	2.28
кальцит	0.24	0.47	0.67	–	52.1	1.44	0.15	1.76	0.56	–	0.05	0.05	43.0

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuKα-излучение). Съемка рентгенограмм велась с шагом 0.02° (2θ), время накопления сигнала в каждой точке – 1 с. ИК-спектры снимались на Фурье ИК спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках бромида калия.

МА золы и композиций (зола + кальцит) проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (Аввакумов и Гусев, 2009) в воздушной среде при центробежном факторе 40 g; продолжительность МА составляла 30 и 180 с. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм при отношении массы шаров к массе загрузки 6:1.

При синтезе геополимеров в качестве щелочного активизатора применяли жидкое стекло с модулем 2.05. Порошки механоактивированных смесей вручную смешивали с жидким стеклом, количество которого составляло 5 мас. % Na₂O в стекле по отношению к массе сухой композиции. Для получения теста пластичной консистенции добавляли необходимое количество воды. Водотвердое отношение рассчитывалось как отношение суммарной массы воды в тесте к массе золы. Из теста изготавливали кубики размером 1.41 × 1.41 × 1.41 см, которые твердели во влажных условиях (относительная влажность 95-100 %) при температуре 20-22 °С. Величину прочности при сжатии для каждого состава определяли как среднее арифметическое для трех параллельных образцов.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы композиции (90 % зола + 10 % кальцит), механоактивированной в течение 180 с (кривая 1), и геополимера на ее основе в возрасте 7 сут (кривая 2) и 180 сут (кривая 3). В рентгенограммах геополимера после 7 сут твердения новых пиков по сравнению с исходной композицией не наблюдается. О формировании рентгеноаморфного продукта геополимеризации (алюмосиликатного гидрогеля) свидетельствует появление гало в области углов 2θ = 25-35° (рис. 1, кривая 2). Отмечается появление небольшого нового пика в рентгенограмме ге-

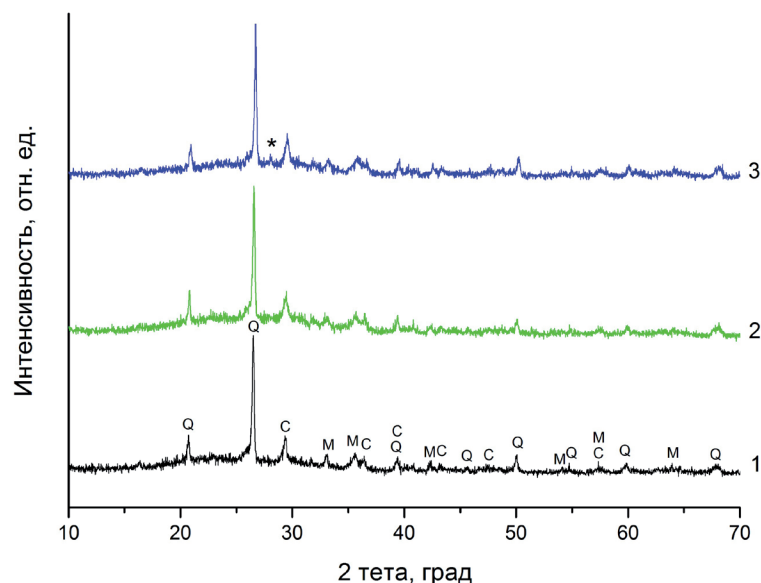


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированной композиции золы с добавкой 10 % кальцита (1) и геополимеров на ее основе после твердения в течение 7 сут (2) и 180 сут (3). Твердые фазы: Q – α-кварц, М – муллит, С – кальцит. Время МА – 180 с.

Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of the mechanically activated fly ash composition with the addition of 10 % calcite (1) and geopolymers based on it after hardening for 7 days (2) and 180 days (3). Solid phases marked are: Q – quartz, M – mullite, C – calcite. MA time – 180 s.

ополимера в 180-сут возрасте ($2\theta \approx 28^\circ$, отмечен звездочкой на кривой 3), однако на данном этапе идентифицировать его не удалось.

В ИК спектре композиции (90 % зола + 10 % кальцит), механоактивированной в течение 180 с, наиболее интенсивная полоса при 1090 см^{-1} (рис. 2, кривая 1) соответствует алюмосиликатной стеклофазе золы и отвечает асимметричным валентным колебаниям T-O-Si, где T = Al или Si (Lee, van

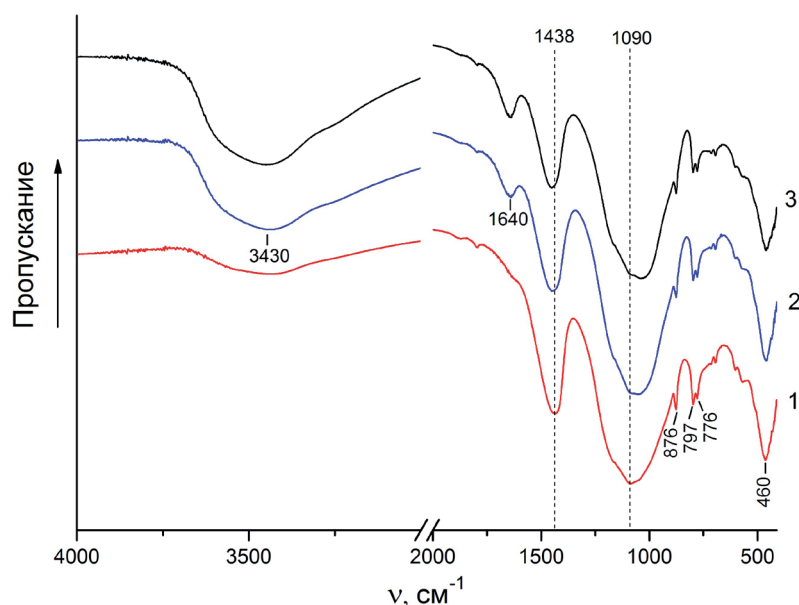


Рис. 2. ИК спектры механоактивированной композиции золы с добавкой 10 % кальцита (1) и геополимеров на ее основе после твердения в течение 7 сут (2) и 180 сут (3). Время МА – 180 с.

Fig. 2. The IR spectra of the mechanically activated fly ash composition with the addition of 10% calcite (1) and geopolymers based on it after hardening for 7 days (2) and 180 days (3). MA time – 180 s.

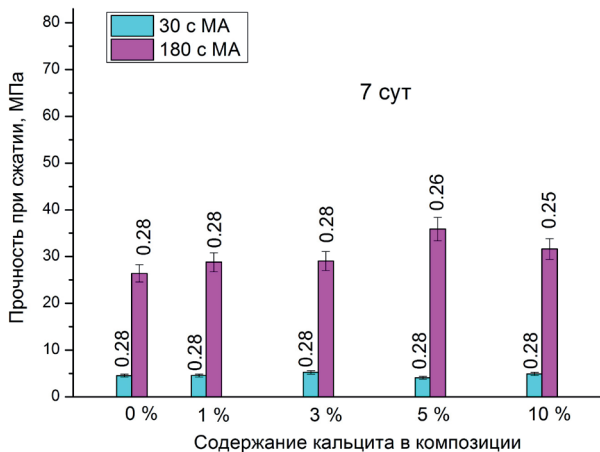


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии геополимеров на основе композиций (зола + кальцит), механически активированных 30 и 180 с, в возрасте 7 сут от содержания кальцита в композиции. Числа у колонок соответствуют водотвердому отношению.

Fig. 3. The dependence of compressive strength of geopolymer based on (fly ash + calcite) compositions mechanically activated for 30 and 180 s at the age of 7 days on the calcite content in the composition. The numbers at the columns correspond to the water-solid ratio.

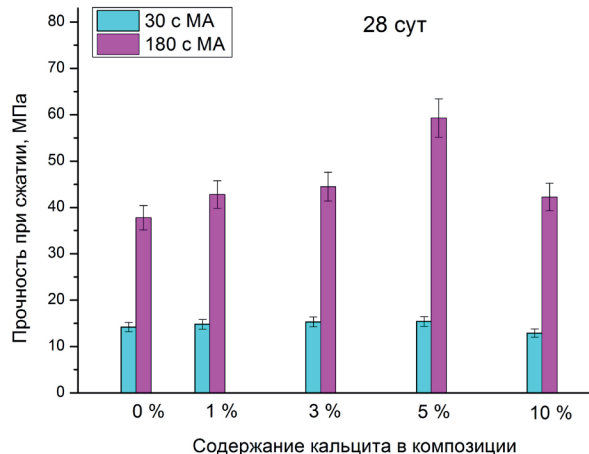


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии геополимеров на основе композиций (зола + кальцит), механически активированных 30 и 180 с, в возрасте 28 сут от содержания кальцита в композиции.

Fig. 4. The dependence of compressive strength of geopolymer based on (fly ash + calcite) compositions mechanically activated for 30 and 180 s at the age of 28 days on the calcite content in the composition.

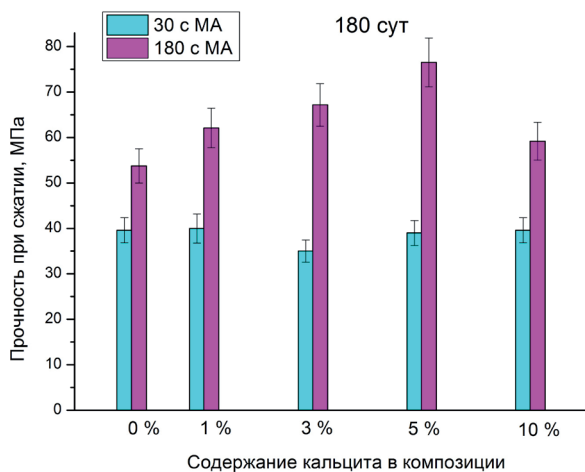


Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии геополимеров на основе композиций (зола + кальцит), механически активированных 30 и 180 с, в возрасте 180 сут от содержания кальцита в композиции.

Fig. 5. The dependence of compressive strength of geopolymer based on (fly ash + calcite) compositions mechanically activated for 30 and 180 s at the age of 180 days on the calcite content in the composition.

Deventer, 2002). Полоса при 1438 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям CO_3 группы в кальците. Полосы при 797 , 776 и 460 см^{-1} отвечают α -кварцу, а полоса при 876 см^{-1} – кальциту.

В ИК спектрах геополимеров на основе указанной композиции в возрасте 7 сут (рис. 2, кривая 2) и 180 сут (рис. 2, кривая 3) основная полоса при 1090 см^{-1} сдвигается в область пониженных волновых чисел, причем это смещение больше для геополимера с дальним (полугодовым) сроком твердения. Такой сдвиг связан с формированием натрий содержащего алюмосиликатного гидрогеля (N-A-S-H геля) – геополимерного связующего. Он объясняется замещением кремния на алюминий в SiO_4 тетраэдрах и служит индикатором протекания реакции геополимеризации (Lee, van Deventer, 2002). Следует отметить также, что при щелочной активации композиции наблюдается некоторое смещение положения полосы карбонатной группы кальцита при 1438 см^{-1} в область повышенных частот (рис. 2). Это косвенно указывает на возможное частичное взаимодействие кальцита с жидким стеклом и его участие в геополимерном синтезе.

На рисунках 3-5 представлены прочности при сжатии ($R_{сж}$) изученных геополимерных композиций после твердения в течение 7, 28 и 180 сут соответственно. В согласии со степенью протекания геополимерного синтеза по данным ИК спектроскопии (рис. 2), с увеличением продолжительности твердения прочность возрастает.

Положительный эффект МА сырья на прочность в большей степени проявляется для ранних сроков твердения. Так, для геополимеров в возрасте 7 сут увеличение времени МА с 30 до 180 с приводит к росту $R_{сж}$ в 5.5-8.8 раз (рис. 3). Аналогичный коэффициент повышения прочности за счет МА для геополимеров в возрасте 28 сут (рис. 2) и 180 сут (рис. 3) составляет 2.7-3.9 и в 1.4-2.0 соответственно. Данные по прочности геополимеров, полученных с применением МА в течение 180 с, указывают на то, что оптимальное содержание кальцита в смеси с золой равно 5%. Величины $R_{сж}$ для геополимеров на основе композиции, содержащей 5% кальцита, в возрасте 7, 28 и 180 сут составили 35.9, 59.3 и 76.5 МПа соответственно (рис. 3-5).

Таким образом, прочность геополимеров на основе низкокальциевой золы ТЭЦ, синтезированных с использованием жидкого стекла, заметно возрастает за счет добавки к золе природного кальцита и МА этой смеси. Это объясняется не только эффектом кальцита как микронаполнителя. Ускорение образования геополимерной связки, N-A-S-H геля, вероятно, происходит при участии активных центров на поверхности карбонатного минерала, число которых, как можно ожидать, в результате применения МА сырьевой смеси должно существенно увеличиваться.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00486.

Литература

1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск. Изд-во: Гео. 2009. 155 с.
2. Делицын Л.М., Ежова Н.Н., Власов А.С., Сударева С.В. // Экология промышл. произв. 2012. № 4. С. 15–26.
3. Любимова Н.Г., Линник Ю.Н. Конкурентоспособность угольной генерации в России // Уголь. 2019. № 5. С. 34–38.
4. Aboulayt A., Riahi M., Touhami M.O. et al. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. P. 2393–2401. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.06.022>.
5. Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Characterisation of Fly Ashes. Potential Reactivity as Alkaline Cements // Fuel. 2003. V. 82. P. 2259–2265. [doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7).
6. Gollakota A.R., Volli V., Shu C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. Sci. Total Environ. 2019. V. 672. P. 951–989. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.337.
7. Kumar R., Kumar S., Mehrotra S.P. Towards sustainable for fly ash through mechanical activation. // Resour. Conser. Recycl. 2007. V. 52. P.157–179. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.06.007>.
8. Lee W.K.W., van Deventer J.S.J. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2002. V. 211. P. 49–66. [doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00237-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00237-6).
9. Panda L., Dash S. Characterization and utilization of coal fly ash: a review. Emerging Materials Research 2020 V. 9. N 3. P. 921–934. doi.org/10.1680/jemmr.18.00097.
10. Ren B., Zhao Y., Haoyu H., Kang S., Zhang T., Song S. Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review // Chemosphere. 2021. V. 267. 128900. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128900>.
11. Shehata N., Sayed E.T., Abdelkareem M.A. Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review. Science of The Total Environment. 2021. V. 762. 143166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143166>.
12. Vlachakis C., Perry M., Biondi L. Self-sensing alkali-activated materials: A review. // Minerals 2020. V. 10. 885. <https://www.mdpi.com/2075-163X/10/10/885>.
13. Yao Z.T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // Earth-Science Reviews. 2015. V. 141. P. 105–121. [dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016).
14. Zhang Z., Provis J.L., Zou J., et al. Towards an Indexing Approach to Evaluate Fly Ashes for Geopolymer Manufacture // Cem. Concr. Res. 2016. V. 85. P. 163-173. doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.007.