

Синтез геополимеров на основе золы уноса, нефелина и жидкого стекла

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

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

Аннотация. Исследовано щелочеактивируемое композиционное вяжущее на основе техногенного сырья Кольского региона. В качестве прекурсора использовалась низкокальциевая зола уноса, отобранная с фильтров Апатитской ТЭЦ без смыва («всухую»), в отличие от ранее изученных зол, отобранных из золоотвала и представляющих собой золошлаковые смеси, полученные гидрозолоудалением. Вторым компонентом вяжущего – нефелин, содержащийся в хвостах обогащения апатито-нефелиновых руд АО «Апатит». В качестве щелочного агента применяли раствор силикатов натрия (жидкое стекло). Для повышения эффективности геополимерного синтеза использованы методы механохимической активации прекурсоров. Добавка нефелина к золе в количестве 20–30 % и механоактивация таких смесей является эффективным способом повышения прочности геополимеров. Наилучшая прочность композиционных геополимеров (на основе смесей указанных составов), твердеющих при нормальных условиях, составляет 52.6 МПа (7 сут.) и 81.2 МПа (180 сут.). Наилучшая прочность для композиций на золе с нефелином после гидротермальной обработки при атмосферном давлении составила 74.8 МПа (7 сут.) и 86.2 МПа (180 сут.), что больше аналогичных значений для геополимеров на бездобавочной золе на 59 % и 58 % соответственно.

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

Synthesis of geopolymers based on fly ash, nepheline and liquid glass

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

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

Abstract. An alkali-activated composite binder based on technogenic raw materials of the Kola region was studied. Low-calcium fly ash, taken from Apatity TPP filters without flushing («dry»), was used as a precursor, in contrast to previously studied fly ashes taken from an ash dump and representing ash and slag mixtures obtained by removal using water. The second component of the binder is nepheline, presented in the flotation tailings of the apatite-nepheline ores of JSC Apatit. A solution of sodium silicates (liquid glass) was used as an alkaline agent. To increase the efficiency of geopolymer synthesis, methods of mechanochemical activation of precursors were used. The addition of nepheline to fly ash in an amount of 20–30 % and mechanical activation of this mixtures are an effective way to increase the strength of geopolymers. The highest compressive strength of composite geopolymers (based on mixtures of the indicated compositions), hardening under normal conditions, is 52.6 MPa (7 days) and 81.2 MPa (180 days). The highest compressive strength for compositions based on ash with nepheline after hydrothermal treatment at atmospheric pressure was 74.8 MPa (7 days) and 86.2 MPa (180 days), which is 59 % and 58 % higher than the same values for geopolymers based on fly ash without addition of nepheline, respectively.

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

Введение

В предшествующей работе (Калинкина и др., 2023 а) нами были получены данные, обосновывающие возможность использования нефелина, входящего в состав хвостов флотации апатито-нефелиновых руд, в качестве компонента геополимерного вяжущего наряду с золоотходами Апатитской ТЭЦ (АТЭЦ), а также исследованы процессы твердения композиционных геополимеров, содержащих низкокальциевую золу АТЭЦ и нефелиновый концентрат (НК), с применением предварительной механоактивации (МА) при использовании в качестве щелочного агента гидроксида натрия. Многочисленными исследованиями установлено, что на свойства геополимеров влияют многие факторы, среди которых природа, химический состав, дисперсность, реакционная способность исходных материалов. Также важную роль играют тип и состав щелочного активизатора

и режимы твердения (Kumar et al., 2007; Van Riessen et al., 2013). Изменение любого из этих параметров оказывает существенное влияние на прочность при сжатии (Zhang et al., 2012; Durdzinski et al., 2015), время схватывания (Fernández-Jiménez et al., 2006; Zhang et al., 2012), усадку (Williams et al., 2010; Zhang et al., 2012), долговечность (Duxson et al., 2008; Chen-Tan et al., 2009) и склонность к образованию «высолов» (Rickard et al., 2015) образующихся геополимерных цементов.

В данной работе предметом исследования является щелочеактивируемое композиционное вяжущее, где в качестве прекурсора используется техногенное сырье региона – низкокальциевая зола АТЭЦ с добавками нефелина – каркасного алюмосиликата, содержащегося в хвостах обогащения апатито-нефелиновых руд АО «Апатит». В качестве щелочного агента применяли растворы силикатов натрия (жидкое стекло). Для повышения реакционной способности прекурсоров геополимерного синтеза использовали метод МА.

Материалы и методы

В качестве основного твердого алюмосиликатного компонента геополимерного синтеза использовали золу, отобранную с фильтров АТЭЦ без смыва («всухую»), в качестве активной композиционной добавки применяли нефелиновый концентрат (НК) производства ОАО «Апатит» (рис. 1 а, б).

Химический состав золы и НК приведен в таблице 1. По составу зола является кислой (класс F по классификации ASTM) и, в основном, состоит из оксидов кремния, алюминия и железа; содержание оксида кальция около 6 %.

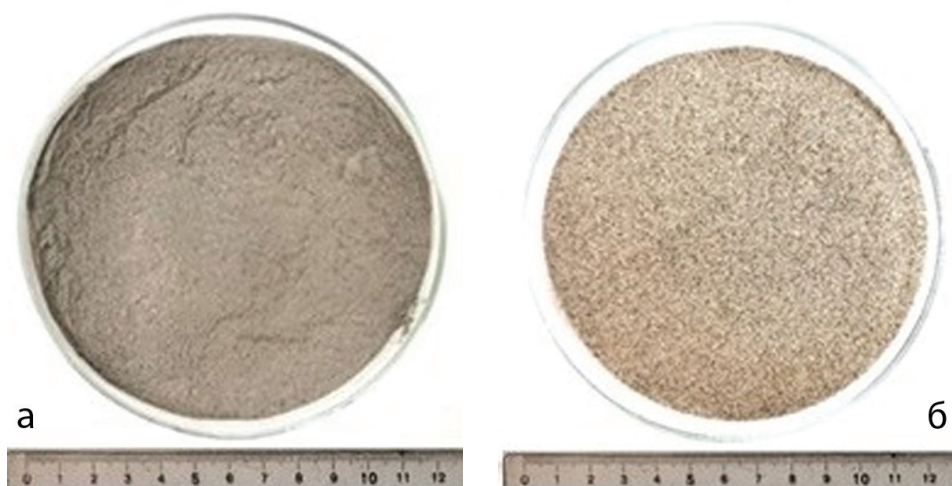


Рис. 1. Образцы золы АТЭЦ (а) и нефелинового концентрата (б), использованные для изготовления композиционного геополимера.

Fig. 1. Samples of ATEC ash (a) and nepheline concentrate (b) used for the manufacture of a composite geopolymer.

Таблица 1. Химический состав компонентов вяжущего, мас. %
Table 1. The chemical composition of binder components, wt. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	C	П.П.П.
Зола	55.30	22.45	8.68	6.02	2.14	0.85	1.28	0.98	0.09	0.47	1.18	3.02
НК	43.37	29.48	2.90	0.84	0.27	12.7	9.01	0.27	–	–	–	1.13

Минеральный состав золы АТЭЦ представлен стеклофазой железистоалюмосиликатного состава в виде частиц шарообразной формы (микрофер) и спекшимися минеральными частицами неправильной формы с развитой поверхностью. Согласно результатам расчета по методу Ритвельда, преобладающими компонентами в минеральной части золы являются кварц и муллит (рис. 2), что характерно для кислых зол. Помимо кварца и муллита присутствует магнетит, его содержание

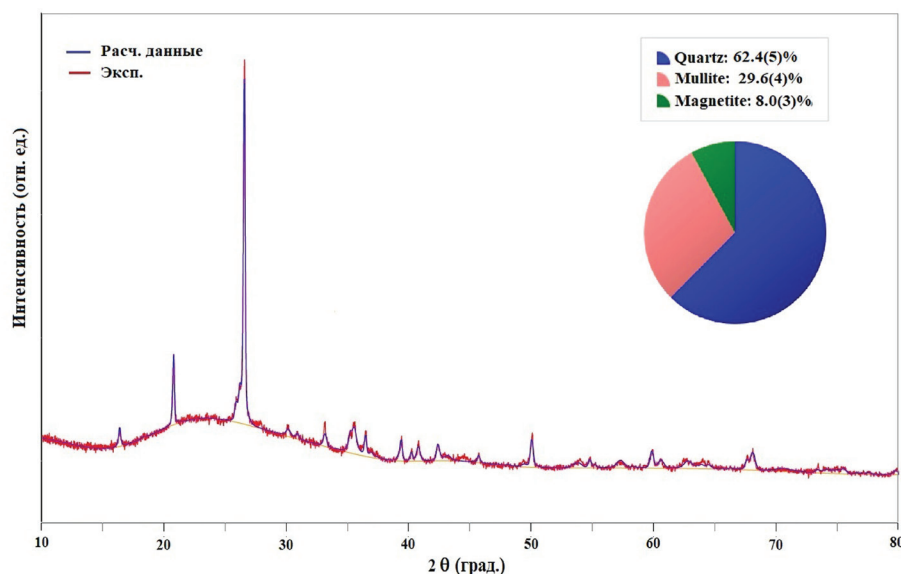


Рис. 2. Рентгенограмма золы АТЭЦ и результаты расчета по методу Ритвельда минерального состава её кристаллической части.

Fig. 2. The XRD patterns of ATPP fly ash and the results of calculation of the crystalline part of the fly ash using the Rietveld method.

в кристаллической части составляет 8–9 %, что согласуется с данными химического анализа. По гранулометрическому составу зола является тонкодисперсной.

Минеральный состав НК комбината «Апатит», мас. %: нефелин 75–80; полевые шпаты 8–16; вторичные минералы по нефелину 1.5–10; эгирин 1.5–5; титаномагнетит 0.4–0.6; апатит 0.2–0.8; сфен 0.5–1.

МА золы и ее смесей с НК проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (Аввакумов и др., 2009) в воздушной среде при центробежном факторе 40 g. В качестве мельющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм при отношении массы шаров к массе загрузки 6:1. Количество НК в смеси с золой составляло от 3 до 70 мас. %. Для проведения исследований золу АТЭЦ смешивали с НК и обрабатывали в АГО-2 в течение 180 с до удельной поверхности $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$. Продолжительность совместной МА (тМА) была выбрана на основе данных по зависимости удельной поверхности золы и НК от длительности обработки в планетарной мельнице (рис. 3).

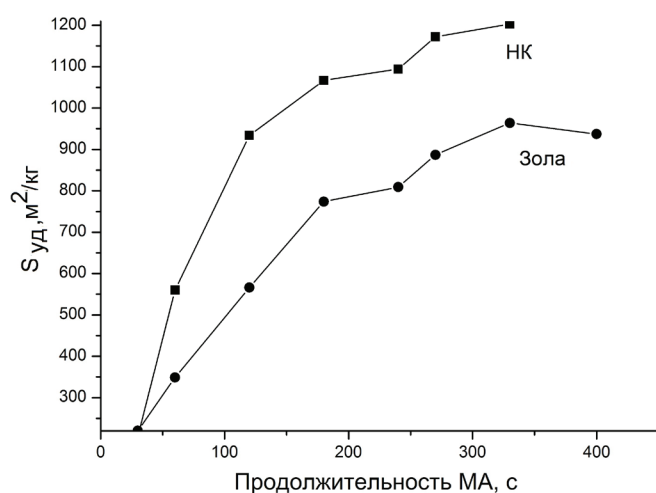


Рис. 3. Зависимость величины удельной поверхности золы и НК от времени МА в атмосфере воздуха.

Fig. 3. Dependence of the specific surface area of fly ash and nepheline concentrate on MA time in the air atmosphere.

Ранее (Калинкина и др., 2023 а) показано, что интенсивное диспергирование золы происходит в первые 180 с МА, а затем скорость измельчения снижается. При одинаковых условиях механической обработки в планетарной мельнице скорость диспергирования НК, определенная как методом низкотемпературной адсорбции азота, так и методом воздухопроницаемости, превышает таковую для золы АТЭЦ. Показано, что при совместной МА золы и НК зола, вероятно, способствует дополнительному диспергированию нефелина.

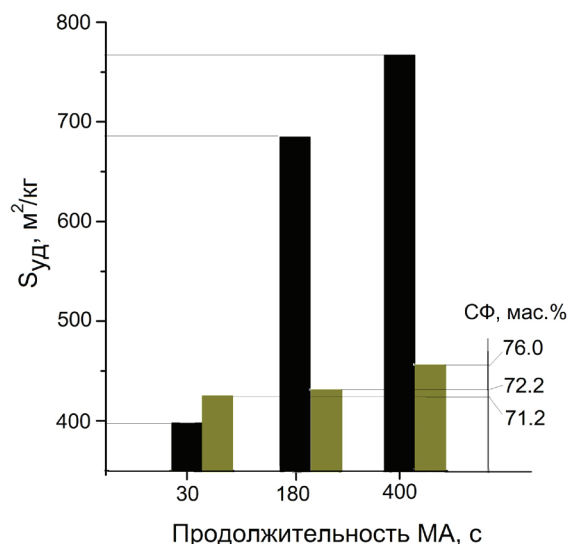


Рис. 4. Содержание стеклофазы (СФ) в золе (мас. %) и $S_{уд}$ (m^2/kg) в зависимости от времени МА.

Fig. 4. Glass phase content in fly ash (wt. %) and S_{sp} (m^2/kg) depending on MA time.

Содержание стеклофазы в составе золы

Основной характеристикой низкокальциевой золы уноса, от которой зависит прочность при сжатии, достигаемая в результате щелочной активации, является содержание в ней реакционно-способной аморфной составляющей – стеклофазы (СФ) алюмосиликатного состава. Увеличение общего содержания аморфного компонента в золе (в том числе за счет МА) повышает ее реакционную способность. Согласно (Singh et al., 2019), низкокальциевая зола, активная в геополимерном синтезе, содержит в своем составе не менее 80 % СФ. На рисунке 4 показано, как растет удельная поверхность золы с увеличением времени МА. Также на рисунке 4 представлено содержание в механоактивированной золе стеклофазы, под которой условно понимаем долю СФ согласно минеральному составу исходной золы и содержание растворимых компонентов, которые дополнительно появились за счет частичной аморфизации

кристаллических минералов (кварца, муллита) в составе золы при интенсивной механической обработке в мельнице. Согласно рисунку 4, количество растворимых компонентов в механоактивированной золе указывает на возможность получения прочных геополимеров на ее основе.

Условия синтеза геополимеров на основе МА-смесей золы и нефелина

При изготовлении геополимерного материала МА-смеси золы с НК смешивали с раствором жидкого стекла в течение ~ 2 мин. до получения массы полупластичной консистенции, которую укладывали в формы методом трамбования. Учитывая данные ранее проведенных исследований, использовали жидкое стекло с модулем $m = 1.6–1.7$ (Гуревич, 1996). Соотношение В/Т подбирали экспериментально, чтобы обеспечить удобоукладываемость теста. Количество жидкого стекла, необходимое для синтеза, определенное экспериментально, составило 5 мас. % (в пересчете на Na_2O) от массы сухой МА-смеси золы и НК. После расформовки образцы твердели при нормальных (относительная влажность 95–100 %, температура $20 \pm 2^\circ C$) условиях, а также с применением гидротермальной обработки при атмосферном давлении (ГТО) (Калинкина и др., 2023 б). Испытания на прочность при сжатии проводили через 7, 28 и 180 сут. со дня изготовления.

Результаты и их обсуждение

При изучении геополимерной вяжущей композиции «зола – НК – жидкое стекло» использован подход, рассматривающий золу как активный компонент системы, модифицированный тонкодисперсной минеральной добавкой – нефелином (активная гидравлическая добавка). В таблице 3 приведены данные по прочности образцов золы с добавками НК в зависимости от содержания добавки и условий твердения.

Согласно данным таблицы 3, при твердении во влажных условиях «разбавление» золы НК до содержания нефелина в смеси 20–30 % ведет к росту $R_{сж}$ геополимера ~ в 2 раза (образцы У-81, У-82) по сравнению с бездобавочной золой (У-46). При дальнейшем увеличении содержания нефелина прочность образцов снижается. Твердение в нормальных (влажных) условиях позволяет достичь прочности в возрасте 180 сут. 76–81 МПа.

Пропарка (ГТО при атмосферном давлении) благоприятно влияет на прочность композиционных геополимеров, которая сразу достигает высоких значений, а ее дальнейший набор замедляется. Наилучшая прочность (в возрасте 180 сут.), согласно данным таблицы 3, при твердении в гидротер-

мальных условиях составляет 86.2 МПа (для смесей зола 70 %, НК 30 %). При этом в ранние сроки преимущество ГТО перед нормальным твердением проявляется отчетливее.

Таблица 3. Прочность при сжатии ($R_{сж}$) геополимеров на основе МА-смеси (Зола + НК), время МА 180 с, на жидком стекле ($m = 1.60$) при нормальных условиях твердения и ГТО

Table 3. Compressive strength ($R_{сж}$) of geopolymers based on MA-mixture (Fly Ash + NC), mechanical activation time 180 s, liquid glass ($m = 1.60$), using normal hardening conditions (Н.у.) and hydrothermal treatment (ГТО)

№ образца	Состав, мас. %		$R_{сж}$, МПа					
	Зола	НК	7 сут.		28 сут.		180 сут.	
			Н.у.	ГТО	Н.у.	ГТО	Н.у.	ГТО
У-52	100	–	–	47.1	–	45.9	–	54.6
У-46	100	–	28.6	–	36.7	–	38.7	–
У-80	90	10	42.1	67.3	54.3	57.2	70.3	73.5
У-81	80	20	52.6	69.5	53.0	67	81.2	–
У-82	70	30	51.9	74.8	68.9	70.1	76.3	86.2
У-83	60	40	39.2	64.1	55.4	58.8	66.6	80.1
У-84	50	50	37.1	39.4	48.0	37	55.7	62.1
У-85	30	70	21.6	37.5	32.9	41	38.8	42.5

Данные РФА

На рисунке 5 приведены рентгенограммы смеси (80 % зола + 20 % НК) после 180 с МА (1) и геополимера на основе этой смеси, твердевшего при нормальных условиях, в возрасте 360 сут. Видно, что рефлексы нефелина и полевых шпатов в результате геополимеризации заметно умень-

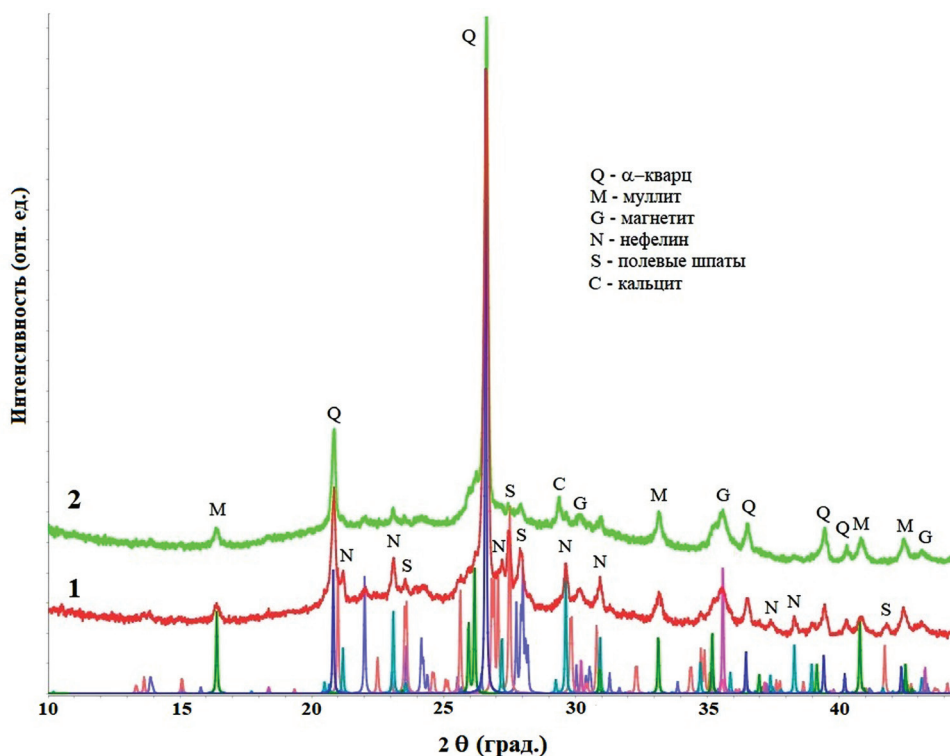


Рис. 5. Рентгенограммы смеси (80 % зола + 20 % НК) после 180с МА (1) и геополимера на основе этой смеси, твердевшего при нормальных условиях, в возрасте 360 сут. (2).

Fig. 5. XRD patterns of the mixture (80 % fly ash + 20 % NC) after MA for 180 s (1) and the geopolymer based on this mixture, hardened under normal conditions, at the age of 360 days (2).

шаются по сравнению с рефлексами этих минералов в МА-смеси, в отличие от рефлексов более устойчивых кварца, муллита и магнетита. Это свидетельствует о заметном взаимодействии нефелина и полевых шпатов с щелочным агентом. В результате состав геополимерного геля в случае смесей золы и НК будет отличаться от состава геля на 100 %-й золе. Несколько повышенное содержание СаО (6 мас. %) в данной золе также может влиять на процесс геополимеризации. Согласно (Swirzen et al., 2014), присутствие кальция в жидкой фазе способствует повышенному растворению кремния и алюминия из сырьевых компонентов, что ускоряет формирование геополимерного каркаса. Не исключено, что перешедший в раствор кальций интенсифицирует растворение не только стеклофазы, но и нефелина, что в конечном итоге сказывается на прочности композиционных геополимеров по сравнению с прочностью геополимеров на бездобавочных золах.

Выводы

1. Исследованы процессы, протекающие при твердении геополимеров, содержащих низкокальциевую золу Апатитской ТЭЦ и НК с применением предварительной МА при использовании в качестве затворителя жидкого стекла. Рассмотрено влияние следующих факторов на прочность геополимеров - продолжительность МА, соотношение исходных компонентов смеси, условия твердения (нормальные и с применением гидротермальной обработки).

2. Добавка нефелина к золе в количестве 20–30 мас. % и МА смеси является эффективным способом повышения прочности геополимеров. Наилучшая прочность композиционных геополимеров, твердеющих при нормальных условиях, составляет 52.6 МПа (7 сут.) и 81.2 МПа (180 сут.) (20 % НК в смеси с золой). Если принять прочность бездобавочных образцов за 100 %, указанная прочность образцов на основе золы с добавками НК составляет 184 и 210 % соответственно.

3. Пропарка существенно повышает раннюю прочность композиционных геополимеров, а ее дальнейший рост замедляется. Наилучшая прочность для композиций (30 % НК в смеси с золой) составила 74.8 МПа (7 сут.) и 86.2 МПа (180 сут.), что больше аналогичных значений для геополимеров на бездобавочной золе на 59 % и 58 % соответственно.

4. Присутствие кальция, перешедшего в щелочной среде из золы в жидкую фазу, вероятно, способствует повышенному растворению кремния и алюминия из сырьевых компонентов, что ускоряет формирование геополимерного каркаса. По-видимому, выщелоченный из золы кальций интенсифицирует растворение не только стеклофазы, но и нефелина. Растворение нефелина при геополимеризации смесей подтверждается данными РФА.

Благодарности

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

Литература

1. Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск. Изд-во: Гео, 2009. 155 с.
2. Гуревич Б. И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты. Изд-во: КНЦ РАН, 1996. 179 с.
3. Калинкина Е. В., Кругляк Е. А., Иванова А. Г., Калинин А. М. Геополимерные материалы на основе механоактивированных композиций низкокальциевой золы ТЭЦ и нефелина // Труды КНЦ РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14. № 4. С. 175–180. <https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.4.030>.
4. Калинкина Е. В., Кругляк Е. А., Иванова А. Г., Калинин А. М. Синтез геополимеров на основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой золы ТЭЦ и жидкого стекла // Труды ФНС ГИ КНЦ РАН. 2023. № 20. С. 112–120. <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.045>.
5. Chen-Tan N. W., van Riessen A., Ly C. V., Southam D. C. Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 881–887. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02948.x>.
6. Swirzen A., Provis J.L., Penttala V., Habermehl-Cwirzen K. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers // Constr. Build. Mater. 2014. V. 66. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.022>.

7. Durdzinski P. T., Dunant C. F., Ben Haha M., Scrivener K.L. A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste // *Cem. Concr. Res.* 2015. V. 73. P. 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.008>.
8. Duxson P., Provis J. L. Designing precursors for geopolymer cements // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 3864–3869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>.
9. Fernández-Jiménez A., De la Torre A. G., Palomo A., López-Olmo G., Alonso M. M., Aranda M. A. G. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.014>.
10. Kumar S., Kumar R., Alex T.C., Bandopadhyay A., Mehotra S.P. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation // *Adv. Appl. Ceram.* 2007. V. 106. P. 120–127. <https://doi.org/10.1179/174367607X159293>.
11. Rickard W.D.A., Williams R., Temuujin J., van Riessen A. Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications // *Mater Sci Eng A*. 2015. V. 28. P. 3390–3397. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.005>.
12. Singh G. V. P. Bhagath, Kolluru V. L. Subramaniam. Effect of active components on strength development in alkali-activated low calcium fly ash cements // *J. Sustain. Cem. Based Mater.* 2019. V. 8. P. 1–19. <https://doi.org/10.1080/21650373.2018.1520657>
13. Van Riessen A., Chen-Tan N. Beneficiation of Collie fly ash for synthesis of geopolymer: Part 1 – Beneficiation // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 569–575. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.070>.
14. Williams R. P., van Riessen A. Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD // *Fuel*. 2010. V. 89. P. 3683–3692. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.031>.
15. Zhang Z., Wang H., Provis J. L. Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR // *J. Sust. Cem.-Based Mater.* 2012. V. 1. P. 154–166. <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.752620>.