

XVII Всероссийская Ферсмановская научная сессия,

5-8 апреля 2020 г.

г. Апатиты

# Синтез геополимеров на основе золы уноса с применением механоактивации

Калинкин А.М., Гуревич Б.И., Калинкина Е.В., Семушин В.В., Залкинд О.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.  
И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский НЦ РАН», г. Апатиты*

# Введение (1)

Разведанные запасы месторождений угля, относящегося к каустобиолитам (горючие полезные ископаемые с большим содержанием углерода органического происхождения), составляют более 3300 млрд т, а его общие ресурсы мире оцениваются в 16-20 трлн т. Несмотря на активное развитие атомной энергетики с середины 20 века, вклад угля в производимую электроэнергию остается весьма большим: в мире – 40 %, в России – 25 %. Высокие температуры, при которых происходит сжигание органической части угля на теплоэлектростанциях (1500-1800°C), приводят к термолизу и плавлению его неорганических минеральных компонентов с образованием твердых дисперсных отходов угольной энергетики - золы уноса и шлака. Минеральный состав золошлаковых отходов представлен в основном стеклофазой, подобной вулканическому стеклу, а также кварцем, муллитом, магнетитом и др. Если в 2005 г. общемировой объем твердых отходов угольных теплоэлектростанций составил примерно 500 млн т, то в 2015 г. – уже около 750 млн т, при этом в среднем их утилизация составляет лишь 25%. В России количество золошлаковых отходов, занимающих значительные территории и неблагоприятно влияющих на экологическую обстановку, оценивается в 1.5 млрд т. Таким образом, в результате деятельности предприятий угольной энергетики образовались техногенные месторождения зол и шлаков, которые непрерывно пополняются.

## Введение (2)

Среди большого количества предложенных вариантов утилизации отходов сжигания угля главным является строительная индустрия, в которой высококальциевые золы и шлаки могут применяться в качестве вяжущих, а низкокальциевые – как мелкозернистые заполнители бетонов. В последние годы интенсивные исследования проводятся еще в одном направлении – использовании низкокальциевых зол для синтеза геополимерных материалов. Геополимеры относятся к вяжущим щелочной активации, которые получают при взаимодействии алюмосиликатного сырья со щелочным агентом (растворы гидроксида натрия, жидкое стекло). Они рассматриваются в качестве альтернативы портландцементу и имеют большой потенциал для применения в строительной отрасли как эффективные и долговечные цементы и бетоны. Кроме того, геополимеры обладают комплексом ценных физико-химических свойств, что позволяет создавать на их основе материалы для огне- и теплозащиты, очистки сточных вод, матрицы для иммобилизации тяжелых металлов и радиоактивных отходов и др. Свойства геополимеров зависят от состава золы, который, в свою очередь, определяется составом сжигаемого угля.

## Цель работы:

Исследование физико-механических характеристик геополимеров на основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой золы уноса Апатитской ТЭЦ с применением в качестве щелочного агента жидкого стекла.

# Химический состав золы уноса, мас. %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	C
49.10	19.69	19.30	3.67	3.34	0.71	1.23	0.51	0.23	0.42	0.89

**Минеральный состав золы** представлен алюмосиликатной стеклофазой в виде частиц шарообразной формы (микросфер) и спекшихся минеральных частиц неправильной формы с развитой поверхностью (рис.). Кристаллические фазы золы - α-кварц, муллит, магнетит и гематит. По гранулометрическому составу зола является тонкодисперсной, содержание фракции менее 33 мкм составляет 75 %.



СЭМ изображение исходной золы уноса

# Условия механоактивации

Механоактивацию (МА) золы проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 продолжительностью до 400 с.



Габаритные размеры АГО-2с:  
Д/Ш/В - 550\*365\*645 мм.

Центробежный фактор – 40 g

Мелющие тела – стальные шары  $\varnothing$  8 мм

Весовое соотношение шаров  
и вещества 6:1

Загрузка в барабан – 40 г сырья

# Методы исследования

ИК-спектры снимались на Фурье ИК спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках бромида калия.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с помощью микроскопа LEO 420 (Karl Zeis).

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) порошков измеряли методом воздухопроницаемости.

Исходную золу и механоактивированную золу (МА-золу) анализировали на содержание стеклофазы методом селективного кислотного растворения золы в 1 %-ном водном растворе HF. Для этого 0.7 г золы добавляли к 70 мл 1 % раствора HF в тефлоновом стакане и перемешивали в течение 4.5 ч при температуре 20-22°C. Затем суспензию фильтровали, не растворившийся остаток на фильтре промывали дистиллированной водой и сушили при 105°C 12 ч. Общее содержание стеклофазы определяли по разнице между навеской золы и массой не растворившегося остатка.

# Синтез геополимеров и определение их вяжущих свойств

При синтезе геополимеров в качестве щелочного активизатора применяли жидкое стекло с модулем 1.43 (№ 1) и 3.18 (№ 2). Порошки исходной или МА-золы вручную смешивали с жидким стеклом, количество которого рассчитывали как мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле по отношению к массе сухой золы. Для получения теста пластичной консистенции добавляли необходимое количество воды.

Водотвердое отношение (В/Т) рассчитывалось как отношение суммарной массы воды в тесте к массе золы. Из теста изготавливали кубики размером  $1.41 \times 1.41 \times 1.41$  см, которые твердели во влажных условиях (относительная влажность  $>95\%$ ) при температуре  $20-22^\circ\text{C}$ .

Испытание образцов на сжатие проводилось на прессе марки ПГМ-100МГ4А. Величину прочности при сжатии для каждого состава определяли как среднее арифметическое для трех параллельных образцов.

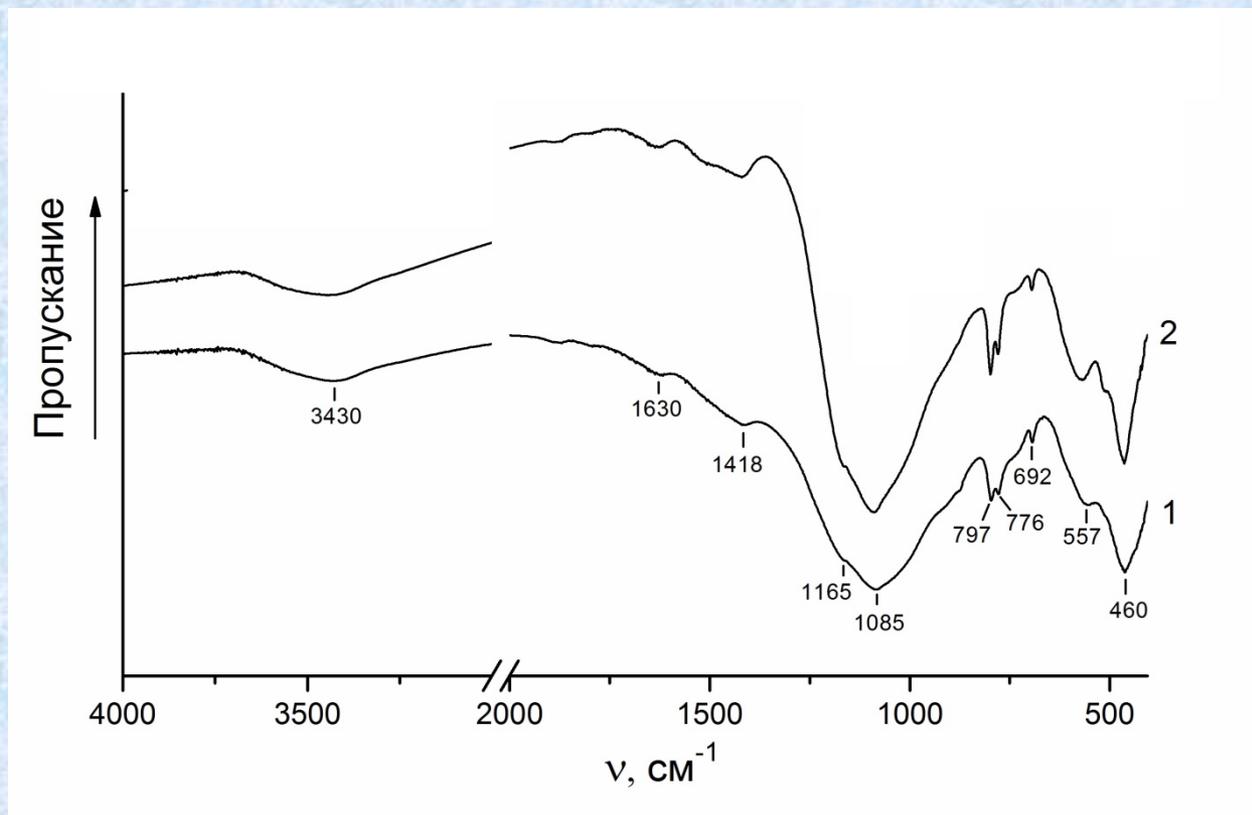
# Механоактивация золы



СЭМ изображение золы уноса после 180 с механоактивации

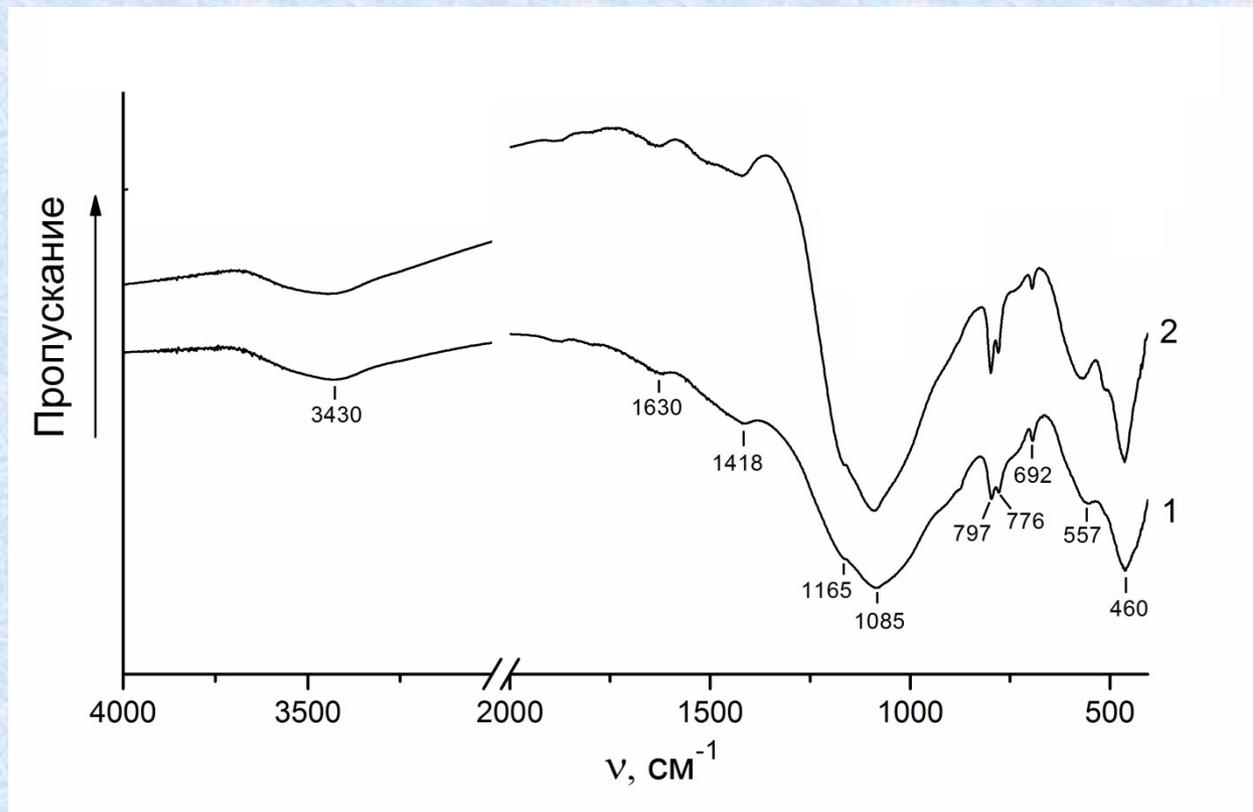
**При МА золы происходит уменьшение размеров частиц и разрушение микросфер, причем после 180 с МА по данным СЭМ практически все микросферы разрушены (рис.).**

# ИК спектры исходной золы (1) и золы после 400 с МА (2)



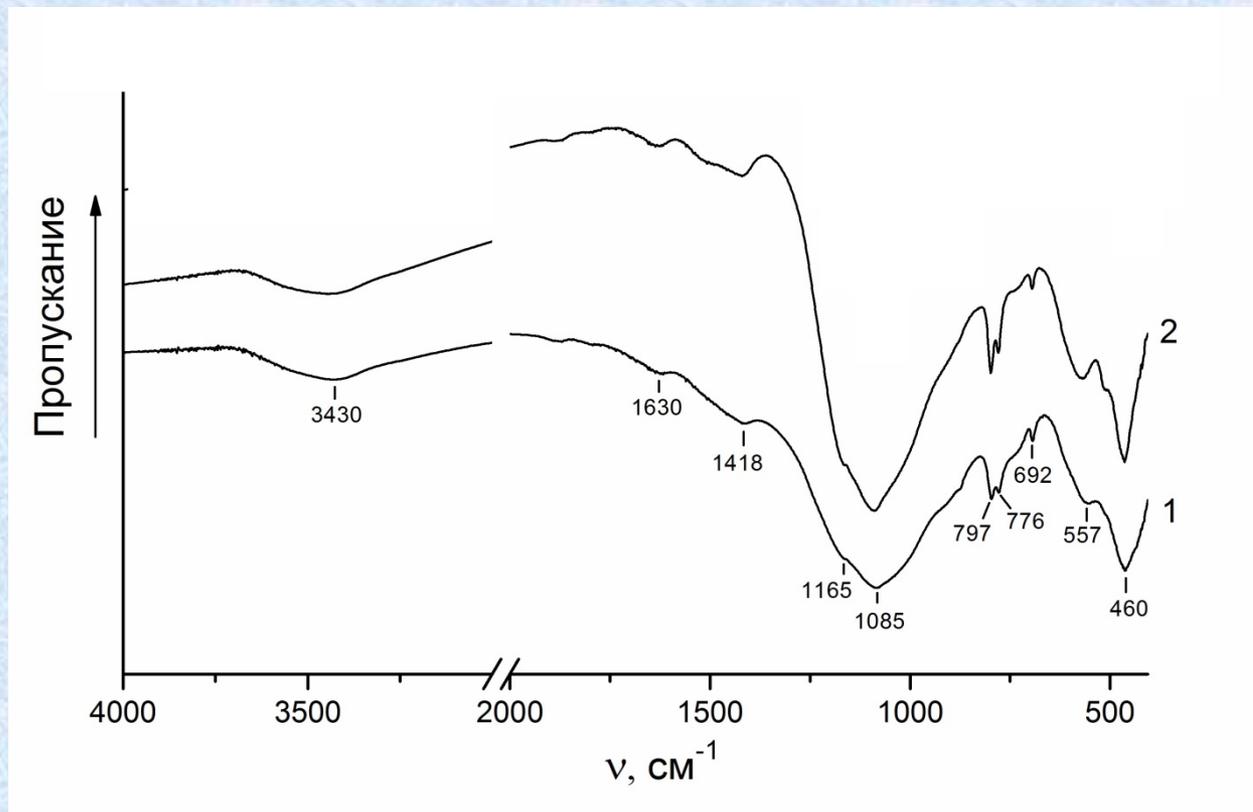
В ИК спектре исходной золы (кривая 1) присутствуют полосы асимметричных валентных колебаний Si-O-Si ( $1165 \text{ cm}^{-1}$ ), асимметричных валентных колебаний T-O-Si, где T = Al или Si, ( $1085 \text{ cm}^{-1}$ ), симметричных валентных колебаний Si-O-Si ( $797$  и  $776 \text{ cm}^{-1}$ ), симметричных валентных колебаний T-O-Si, где T = Al или Si, ( $692 \text{ cm}^{-1}$ ), симметричных валентных колебаний Al-O-Si ( $557 \text{ cm}^{-1}$ ) и деформационных колебаний Si-O-Si ( $460 \text{ cm}^{-1}$ ). Плечо при  $1165 \text{ cm}^{-1}$  и полосы при  $1085$ ,  $797$ ,  $776$ ,  $692$  и  $460 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют  $\alpha$ -кварцу, а полоса при  $557 \text{ cm}^{-1}$  – муллиту.

# ИК спектры исходной золы (1) и золы после 400 с МА (2)



Полосы при 3430 и 1630  $\text{cm}^{-1}$  отвечают соответственно валентным и деформационным колебаниям воды, адсорбированной на поверхности частиц золы. Полоса при 1418  $\text{cm}^{-1}$  соответствует асимметричным валентным колебаниям  $\text{CO}_3$  группы в составе карбонатов, образовавшихся при взаимодействии золы с атмосферным диоксидом углерода.

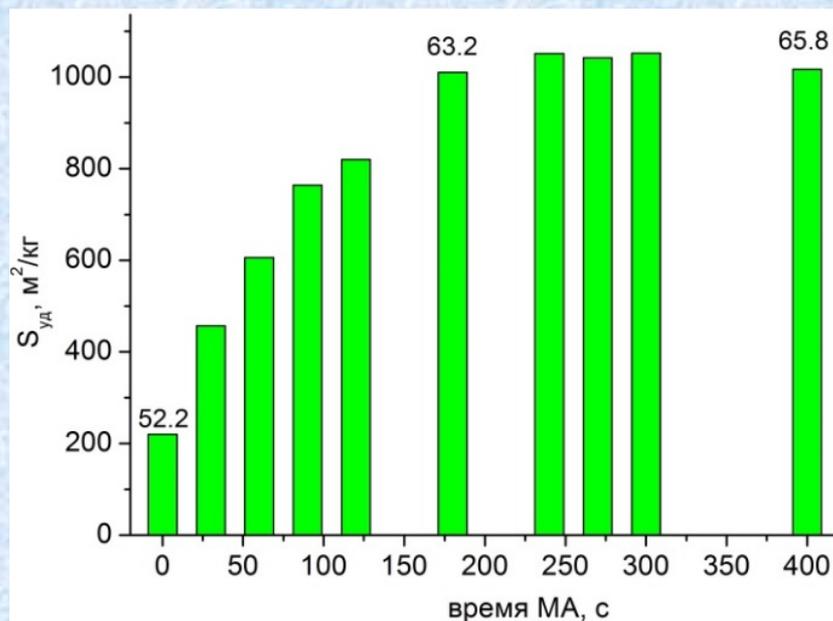
# ИК спектры исходной золы (1) и золы после 400 с МА (2)



МА золы в течение 400 с приводит к ощутимому росту интенсивности полос поглощения в области 1100-400  $\text{cm}^{-1}$ , особенно полосы асимметричных валентных колебаний Si(Al)-O-Si при 1085  $\text{cm}^{-1}$  (кривая 2). Подобные изменения в ИК спектрах механоактивированной могут быть связаны, вероятно, с перегруппировками в ближнем окружении атомов. Наблюдается также рост интенсивности и уширение карбонатной полосы в области 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$ , что можно объяснить механосорбцией атмосферного углекислого газа в виде  $\text{CO}_3$  групп за счет присутствия в золе щелочноземельных металлов.

# Зависимость удельной поверхности золы от продолжительности МА.

Для исходной золы, а также для золы после 180 и 400 с МА указано содержание стеклофазы (мас. %).

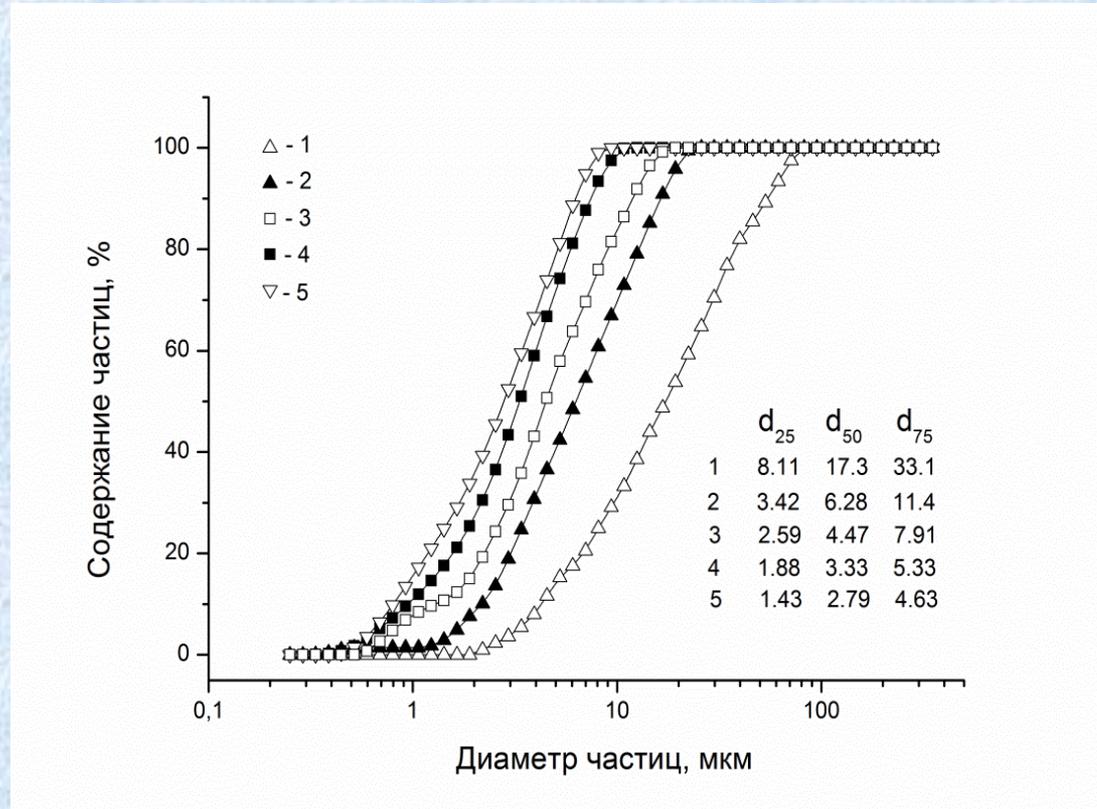


На рис. приведена зависимость удельной поверхности золы от времени МА. Максимальная удельная поверхность достигается после 250-300 с МА, при этом по отношению к исходной золе она возрастает в 4.8 раза; затем вследствие усиления агрегации частиц  $S_{уд}$  несколько снижается.

МА-минералы в составе золы также могут оказаться реакционноспособными, что подтверждается данными, приведенными на рис. Под влиянием МА содержание стеклофазы, под которой понимается общее количество реакционноспособных компонентов как стеклофазы, так и механоактивированных минералов золы, возрастает от 52.2 % в исходной золе до 65.8 % в золе после 400 с МА.

# Интегральные кривые распределения частиц золы по размерам

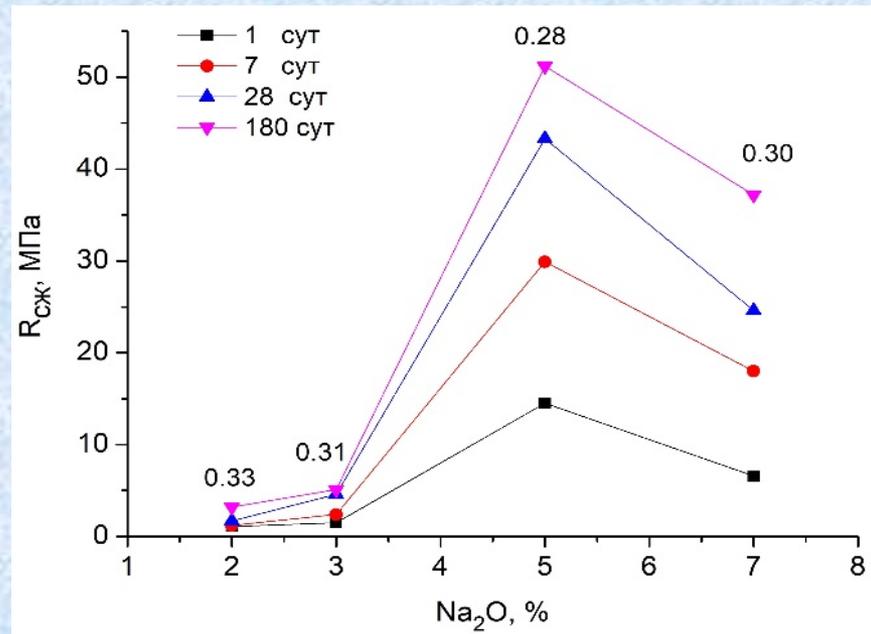
1 – исходная зола; 2, 3, 4 и 5 – после 30, 120, 180 и 400 с МА соответственно.



В согласии с данными по  $S_{уд}$  (рис.) наиболее интенсивное диспергирование золы происходит в первые 180 с МА. В частности, медианный диаметр  $d_{50}$  снижается от 17.3 мкм для исходной золы до 3.33 мкм для механоактивированной в течение 180 с, т.е. более чем в 5 раз. В течение следующих 220 с (общее время МА – 400 с)  $d_{50}$  уменьшается лишь до 2.79 мкм, т.е. в 1.2 раза по отношению к образцу после 180 с МА.

# Зависимость прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) геополимеров, полученных с использованием жидкого стекла № 1, в возрасте 1, 7, 28 и 180 сут от содержания жидкого стекла.

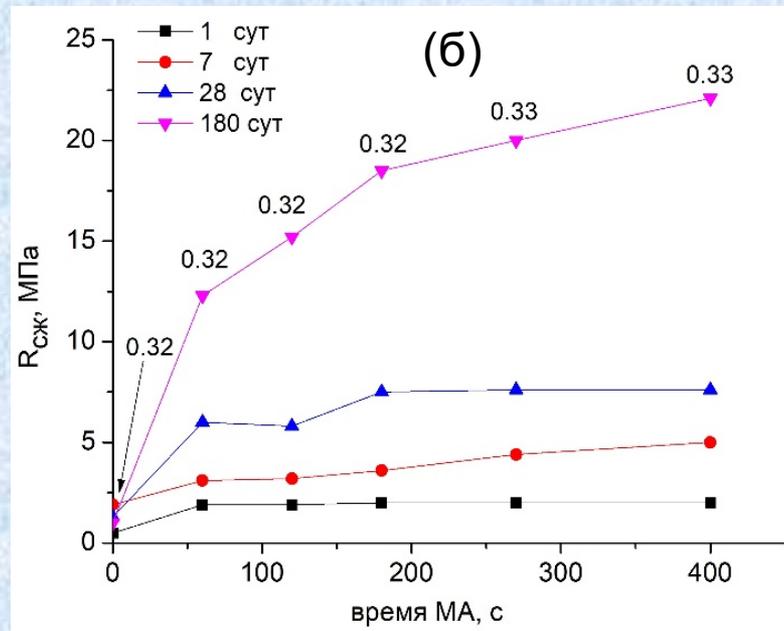
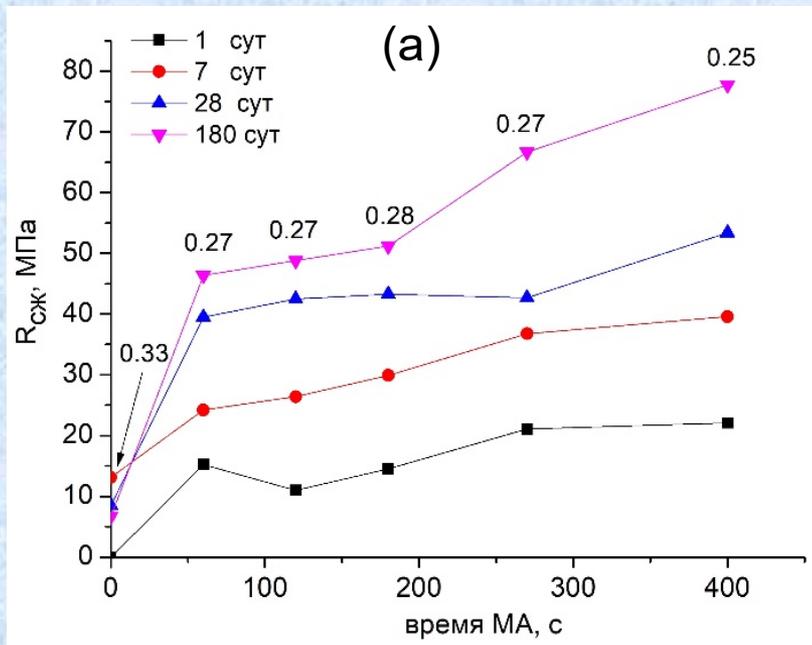
Время МА золы – 180 с.



Прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) геополимеров, полученных с применением золы, механоактивированной 180 с, и жидкого стекла № 1 в зависимости от содержания жидкого стекла в интервале от 2 до 7 мас. %  $Na_2O$  представлены на рис. Числа на графике соответствуют отношению В/Т. Отчетливо видно, что для всех сроков твердения максимальные значения  $R_{сж}$  соответствуют 5 мас. %  $Na_2O$ . Дальнейшие эксперименты по синтезу геополимеров проводились при указанном расходе жидких стекол.

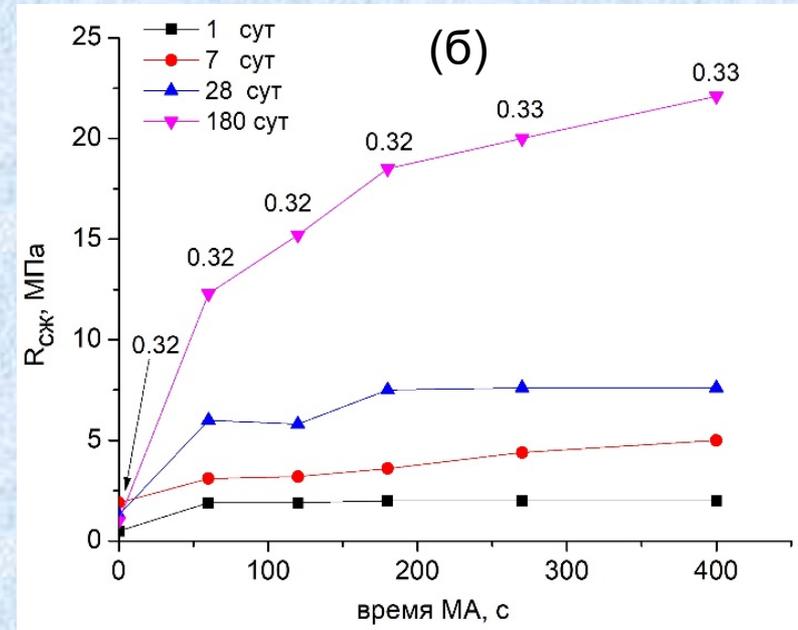
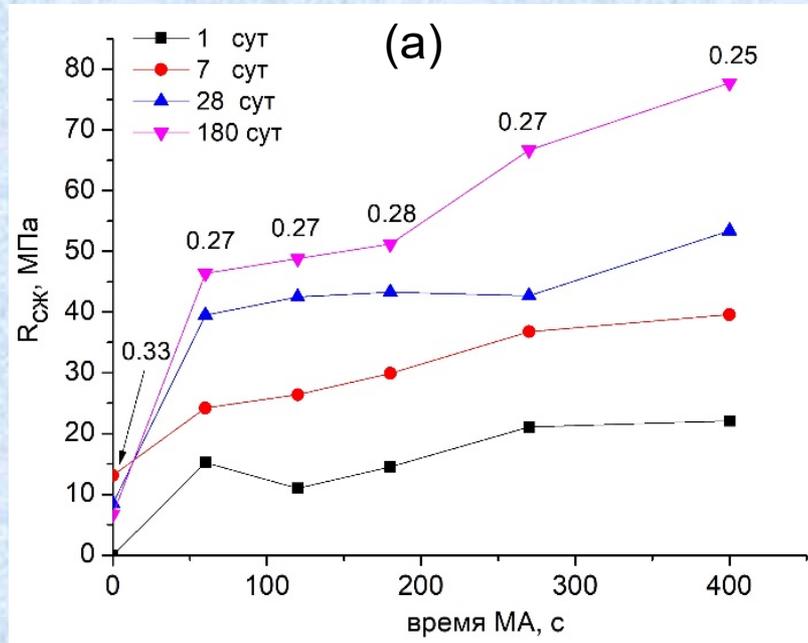
# Зависимость прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) геополимеров, полученных с использованием жидкого стекла № 1 (а) и № 2 (б) в возрасте 1, 7, 28 и 180 сут от времени МА.

Содержание жидкого стекла – 5 мас. %  $Na_2O$ . Числа на графике соответствуют отношению В/Т.



Анализ прочности при сжатии геополимеров, синтезированных с применением жидкого стекла № 1 (рис. а) и № 2 (рис. б) позволил выявить следующие тенденции. Для обоих жидких стекол с увеличением времени МА золы величина  $R_{сж}$  растет, причем этот рост отчетливее проявляется при длительном твердении (180 сут) по сравнению с образцами в меньшем возрасте.

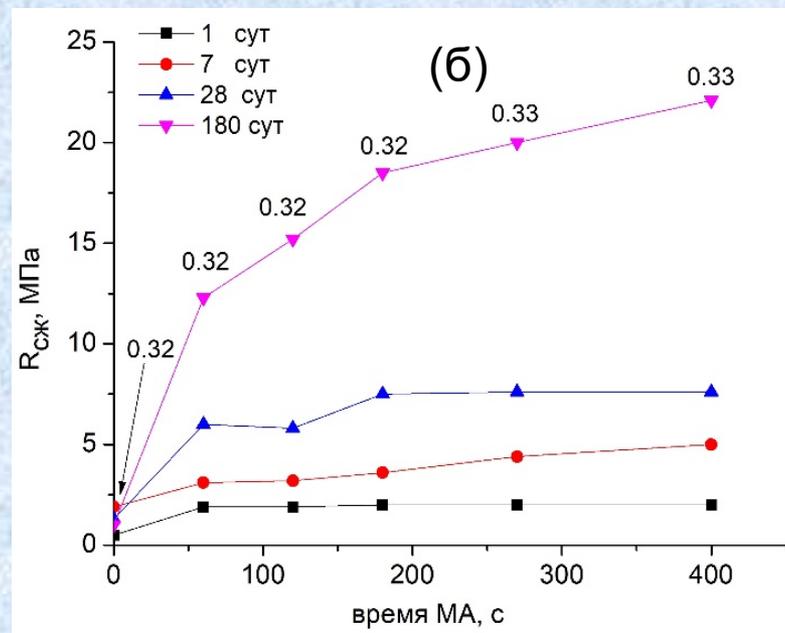
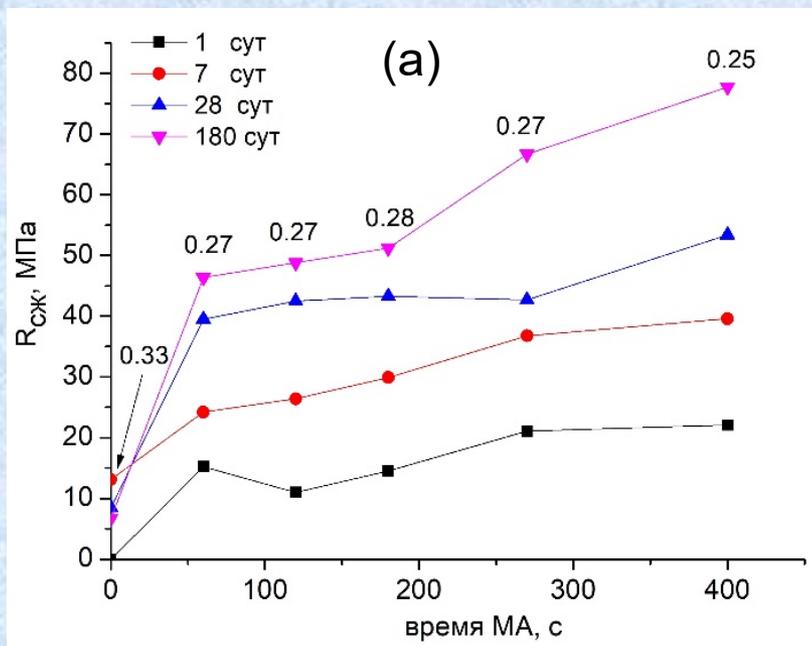
# Зависимость прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) геополимеров, полученных с использованием жидкого стекла № 1 (а) и № 2 (б) в возрасте 1, 7, 28 и 180 сут от времени МА. Содержание жидкого стекла – 5 мас. % $Na_2O$ . Числа на графике соответствуют отношению В/Т.



МА золы в течение 60 с позволяет получить геополимеры с прочностью в 28-сут возрасте, превышающей аналогичную величину для геополимеров на исходной золе в 4.6 раза (для обоих жидких стекол). При более длительной обработке золы в мельнице эффективность МА падает. Для сравнения: увеличение времени МА до 400 с дает прирост прочности в возрасте 28 сут по отношению к соответствующим геополимерам, синтезированным на основе золы после 60 с МА, только в 1.3 и в 1.4 раза для жидких стекол № 1 и № 2 соответственно.

# Зависимость прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) геополимеров, полученных с использованием жидкого стекла № 1 (а) и № 2 (б) в возрасте 1, 7, 28 и 180 сут от времени МА.

Содержание жидкого стекла – 5 мас. %  $Na_2O$ . Числа на графике соответствуют отношению В/Т.



Рост модуля жидкого стекла с 1.43 (№ 1) до 3.18 (№ 2) снижает прочность геополимеров при сравнимых условиях. МА золы в течение 60-400 с позволяет получить геополимеры на основе жидкого стекла № 1 в возрасте 28 сут с прочностью 39-53 МПа (рис. а). Для геополимеров, синтезированных на основе жидкого стекла № 2, соответствующий интервал составляет 6-8 МПа (рис. б). Снижение прочности геополимеров на высокомодульном стекле, по-видимому, объясняется его меньшей реакционной способностью по отношению к золе в сравнении со стеклом № 1.

## Заключение

В работе изучено влияние механоактивации в центробежно-планетарной мельнице низкокальциевой (3.67 мас.% CaO) высокожелезистой (19.3 мас.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) золы уноса Апатитской ТЭЦ на физико-механические свойства геополимеров, синтезированных на ее основе с применением в качестве щелочного агента жидкого стекла. Показано, что механоактивация существенно повышает реакционную способность золы уноса в геополимерном синтезе и прочность при сжатии геополимеров. На основе механоактивированной низкокальциевой высокожелезистой золы уноса и жидкого стекла с модулем 1.43 могут быть получены геополимеры с прочностью при сжатии 53-78 МПа в возрасте 28-180 сут, которые рекомендуются для применения в промышленном и гражданском строительстве.

*Спасибо за внимание!*

