

Геополимеры на основе механоактивированных смесей золы ТЭЦ с природными карбонатами кальция и магния

Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Иванова А.Г., Кругляк Е.А.

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

Аннотация. Представлены результаты по синтезу геополимеров на основе механоактивированных смесей низкокальциевой золы ТЭЦ с кальцитом (Ковдорский массив, Мурманская область), доломитом (Титанское месторождение, Мурманская область) и магнезитом (Саткинская группа месторождений, Челябинская обл.). Содержание природного карбонатного минерала в смеси составляло 1, 3, 5 и 10 мас. %. Механоактивацию смесей золы с карбонатами проводили с помощью центробежно-планетарной мельницы АГО-2 продолжительностью до 400 с. В качестве щелочного агента использовался раствор гидроксида натрия. Образцы твердели в нормальных условиях (относительная влажность 95–100 %, температура 20–22 °С) и испытывались на прочность при сжатии после 7, 28 и 180 сут твердения. Показано, что с точки зрения прочности геополимеров эффективность добавки к золе карбонатного минерала соответствует ряду: кальцит > доломит > магнезит.

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

Geopolymers based on mechanically activated mixtures of Coal-fired Power Plant fly ash with natural calcium and magnesium carbonates

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

Tananaev Institute of Chemistry, Federal Research Centre Kola Science Centre of RAS, Apatity, a.kalinkin@ksc.ru

Abstract. Results of the synthesis of geopolymers based on mechanically activated mixtures of low-calcium Coal-fired Power Plant fly ash with calcite (Kovdorsky massif, Murmansk region), dolomite (Titanskoje deposit, Murmansk region) and magnesite (Satka group of deposits, Chelyabinsk region) have been presented. The content of natural carbonate mineral in the mixture was 1, 3, 5, and 10 wt. %. The mechanical activation of mixtures of fly ash with carbonates was carried out using an AGO-2 centrifugal planetary mill during up to 400 s. A sodium hydroxide solution was used as an alkaline agent. The samples hardened under normal conditions (relative humidity 95–100 %, temperature 20–22 °C) and were tested for compressive strength after 7, 28, and 180 days of hardening. It was shown that in terms of the geopolymers strength, the efficiency of adding a carbonate mineral to the fly ash corresponds to the series of calcite > dolomite > magnesite.

Keywords: fly ash, geopolymers, calcite, dolomite, magnesite, mechanical activation.

Введение

Одной из важных задач технологической минералогии является направленное изменение физико-химических свойств минералов с целью повышения степени использования природного и техногенного минерального сырья, а также для решения сопутствующих экологических проблем (Щипцов и др., 2021). В РФ предприятия угольного энергетического сектора ежегодно вырабатывают 22 млн. тонн золошлаковых отходов, неблагоприятно воздействующих на окружающую среду. Учитывая общий накопленный их объем, оцениваемый в 1.6 ± 0.2 млрд. тонн, и занимаемую площадь, превышающую 20 тыс. кв. км (Аникеев и Силка, 2021), золошлаковые отвалы могут рассматриваться как техногенные месторождения. Большая часть твердых отходов угольной энергетики представлена тонкодисперсной золой (золой уноса), а выход шлака определяется степенью измельчения угля перед сжиганием. Доля утилизации золошлаков в России не превышает 10–12 %, что в несколько раз меньше, чем во многих развитых странах (Аникеев и Силка, 2021). Вместе с тем, золошлаки являются ценным сырьем для получения строительных материалов, сорбентов, катализаторов и др. (Худякова и др., 2019). Строительная отрасль, как наиболее материалоемкая, является самым перспективным направлением массовой утилизации отходов угольных ТЭЦ. Помимо хорошо известных вариантов применения золошлаковых отходов, таких как заполнители бетонов, ком-

поненты при получении портландцемента, при изготовлении керамического и силикатного кирпича, дорожное строительство и др. (Аникеев и Силка, 2021), актуальной является разработка альтернативных подходов к решению этой проблемы. В последние годы золы ТЭЦ широко исследуются для получения геополимеров – вяжущих щелочной активации на основе природных и техногенных алюмосиликатов (Ren и др., 2021; Singh, Middendorf, 2020). Геополимеры являются неорганическими полимерами, которые получают при взаимодействии алюмосиликатного сырья со щелочным агентом (раствор NaOH или жидкое стекло) при невысоких температурах, как правило, менее 100 °С. Свое название они получили потому, что их можно рассматривать как синтетические аморфные или скрытокристаллические аналоги природных алюмосиликатных минералов – цеолитов (Davidovits, 2015). Геополимеры обладают такими ценными физико-механическими характеристиками как долговечность, высокая механическая прочность, огнестойкость, кислотостойкость. Помимо золы сжигания угля для их получения могут применяться огромные количества другого накопленного техногенного сырья, включая металлургические шлаки, горнопромышленные отходы и др. В этой связи геополимеры рассматриваются как перспективная замена портландцементу.

Для повышения физико-механических свойств геополимеров эффективным инструментом является механоактивация (МА) алюмосиликатного сырья (Kumar и др., 2018). В результате МА значительно повышается реакционная способность золы по отношению к щелочному агенту и, как следствие, возрастает скорость образования основной цементной фазы геополимера – натрий содержащего алюмосиликатного гидрогеля (N-A-S-H геля) (Nath, Kumar, 2020). Увеличение реакционной способности золы под влиянием МА объясняется увеличением содержания в ней аморфной фазы (стеклофазы), образованием структурных дефектов на поверхности и в объеме частиц, в том числе ее минеральных кристаллических компонентов (кварц, муллит и др.) (Kato и др., 2020). Увеличению вяжущих свойств геополимеров также способствуют карбонатные добавки к алюмосиликатному сырью. В частности, установлено, что добавка известняка к метакеолину способствует росту прочности, причем карбонат не только играет роль наполнителя, но также может являться активным компонентом, т.е. влиять на процессы геополимеризации (Yip и др., 2008; Swirzen и др., 2014). Механизм влияния добавок карбонатов на формирование геополимерных структур при взаимодействии золы со щелочными агентами во многом остается неизученным.

Целями данной работы являются: 1) исследование вяжущих свойств геополимеров на основе механоактивированной смеси золы с природным магнезитом и раствора гидроксида натрия; 2) сравнение влияния на прочность геополимеров добавленного к золе карбонатного минерала в ряду кальцит – доломит – магнезит с учетом ранее полученных данных для аналогичных геополимерных композиций с добавками кальцита и доломита (Kalinkin и др., 2020; Kalinkin и др., 2021).

Материалы и методы

Для получения геополимеров использовали низкокальциевую золу Апатитской ТЭЦ (Мурманская обл.), кальцит (Ковдорский массив, Мурманская область), доломит (Титанское месторождение, Мурманская область) и магнезит марки СМ-1 Саткинской группы месторождений производства ООО «Группа «Магнезит» (г. Сатка, Челябинская обл.). Химический состав сырья приведен в таблице 1. Помимо стеклофазы – основного компонента золы – ее кристаллическими компонентами являются α -кварц и муллит. В карбонатах примесными минералами являются: в кальците – авгит и полевошпат (< 2 %), в доломите – α -кварц и кальцит (< 6 %), в магнезите – доломит, тальк и α -кварц (< 3 %).

Содержание природного карбонатного минерала в смеси составляло 1, 3, 5 и 10 мас. %. Для проведения МА сырья использовали центробежно-планетарную мельницу АГО-2 (Аввакумов и Гусев, 2009) со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм. Условия МА: центробежный фактор – 40 g; отношении массы шаров к массе загрузки – 6:1; продолжительность – 30, 180 и 400 с.

Для синтеза геополимеров механоактивированные смеси золы с карбонатами смешивали с раствором NaOH до получения теста нормальной густоты, из которого формировали кубики размером 1.41×1.41×1.41 см. Расход щелочи составлял 6 % в пересчете на Na₂O по отношению к мас-

се механоактивированной композиции. Образцы твердели на воздухе температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$ и влажности 95–100 %.

Таблица 1. Химический состав золы, кальцита, доломита и магнезита, мас. %.
 Table 1. Chemical composition of ash, calcite, dolomite and magnesite, 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
доломит	4.76	0.18	0.23	–	30.66	21.96	0.01	0.12	0.09	–	–	–	44.35
магнезит	1.50	-	0.36	–	0.32	46.20	0.16	0.07	0.03	–	–	0.02	50.47

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuKα-излучение). Съемка рентгенограмм велась с шагом $0.02^\circ (2\theta)$, время накопления сигнала в каждой точке – 1 с. Удельную поверхность ($S_{уд}$) порошков измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

Результаты и обсуждение

Удельная поверхность смесей золы с магнезитом возрастала с увеличением длительности обработки в мельнице: для 30, 180 и 400 с МА $S_{уд}$ в среднем составила 3.5 ± 0.2 , 4.7 ± 0.3 и 5.5 ± 0.3 м²/г соответственно. При этом состав смеси незначительно влиял на удельную поверхность для каждого времени МА.

Твердость магнезита (4.0–4.5 по шкале Мооса) близка к твердости кальцита (3.0) и доломита (3.5–4.0) и заметно меньше твердости кварца (7.0) и муллита (6.3–7.5). Поэтому, как и в случае смесей золы с кальцитом (Kalinkin и др., 2020) и доломитом (Kalinkin и др., 2021), интенсивности пиков магнезита в рентгенограммах механоактивированных смесей (зола + магнезит) уменьшаются под влиянием МА существенно в большей степени по сравнению с пиками кварца и муллита (ср. кривые 1 и 2 на рис. 1).

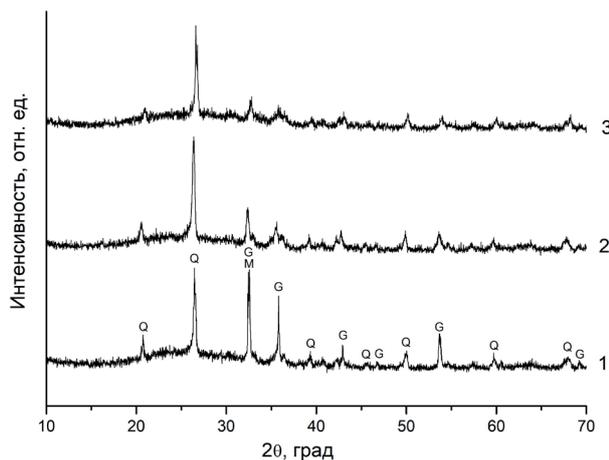


Рис. 1. Рентгенограммы смеси (90 % зола + 10 % магнезит) после МА в течение 30 с (1), 180 с (2) и геополимера, синтезированного с использованием смеси, механоактивированной 180 с, после 180 сут твердения (3). Твердые фазы: Q – α-кварц, M – муллит, G – магнезит.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the blend (90 % ash + 10 % magnesite), after MA for 30 s (1), 180 s (2) and a geopolymer synthesized using the mixture mechanically activated for 180 s, after 180 days of hardening (3). Solid phases: Q – α-quartz, M – mullite, G – magnesite.

На рисунке 1 (кривая 3) приведена также рентгенограмма геополимера, синтезированного с использованием смеси (90 % зола + 10 % магнезит), механоактивированной течение 180 с, в возрасте 180 сут. Согласно данным РФА при твердении геополимеров на основе механоактивированных смесей (зола + магнезит) новых кристаллических фаз не образуется. Об образовании N-A-S-H геля свидетельствует появление гало в области углов 2θ 25–35°. Отмечается снижение интенсивности пиков магнезита в рентгенограмме геополимера по сравнению с рентгенограммой смеси, на основе которой получен геополимер (кривая 2 на рис. 1). Это может указывать на частичное превращение магнезита в рентгеноаморфную фазу в процессе твердения. Следует отметить, что при геополиме-

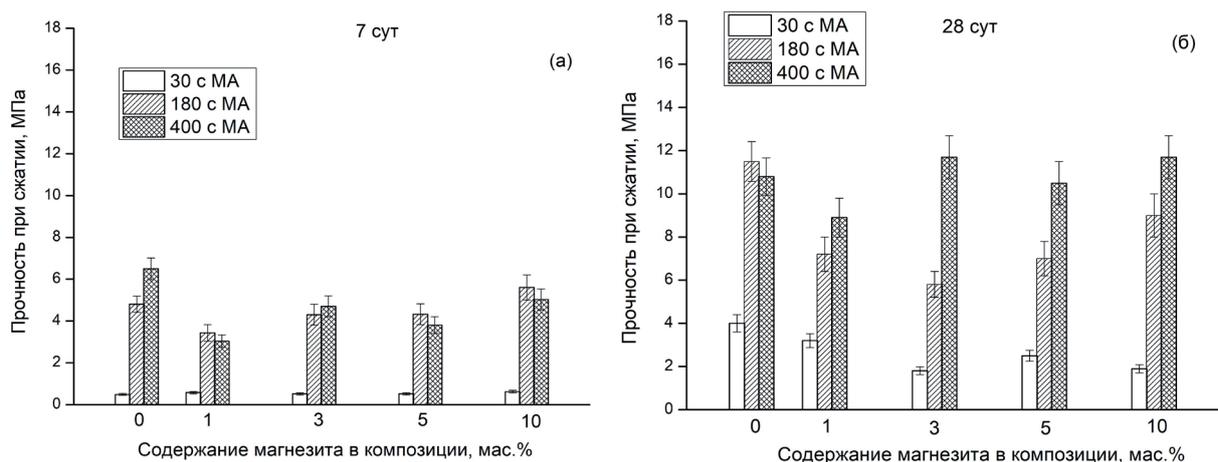


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии геополимеров на основе композиций (зола + магнезит), механоактивированных 30, 180 и 400 с, в возрасте 7 сут (а) и 28 сут (б) от содержания магнезита в композиции.

Fig. 2. The dependence of compressive strength of geopolymers based on (fly ash + magnesite) compositions mechanically activated for 30, 180, and 400 s at the age of 7 days (a) and 28 days (b) on the magnesite content in the composition.

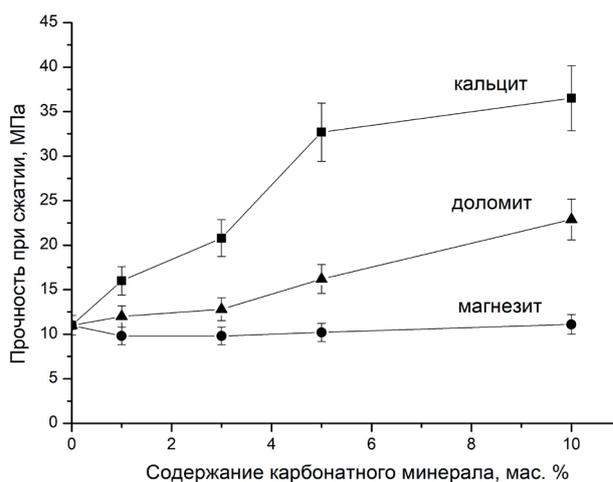
ризации аналогичных композиций золы с кальцитом и доломитом по данным РФА появляется новая фаза – ватерит (полиморфная разновидность CaCO_3). Микронзондовым анализом в геополимерах на основе золы и кальцита обнаружена еще одно новообразование – гидроксид кальция (Kalinkin и др., 2020; Kalinkin и др., 2021). Ватерит и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуются, по-видимому, через стадию растворения кальцита в щелочном растворе.

На рисунке 2 приведены прочности при сжатии ($R_{\text{сж}}$) геополимеров на основе механоактивированных композиций (зола + магнезит) в возрасте 7 сут и 28 сут. В сравнении с ранее полученными данными для кальцита и доломита на рисунке 3 представлены зависимости $R_{\text{сж}}$ геополимеров в возрасте 180 сут от содержания карбонатного минерала в композиции (время МА – 180 с).

Из данных рисунков 2 и 3 следует, что в отличие от кальцита и доломита, добавка магнезита к золе не приводит к улучшению прочностных характеристик композиционного геополимера. Более того, в ряде случаев с добавкой магнезита прочность при сжатии снижается по сравнению с геополимерами на основе 100 % золы (рис. 2).

Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии геополимеров на основе композиций (зола + карбонат), механоактивированных 180 с, от содержания карбонатного минерала в композиции. Время твердения – 180 сут.

Fig. 3. The dependence of compressive strength of geopolymers based on (fly ash + carbonate) compositions mechanically activated for 180 s on the content of carbonate mineral in the composition. Hardening time – 180 days.



Заключение

Таким образом, для изученных карбонатов кальция и магния $R_{\text{сж}}$ соответствующих композиционных геополимеров уменьшается в ряду CaCO_3 (кальцит) > $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит) > MgCO_3 (магнезит), причем положительный эффект добавки карбоната проявляется только для первых двух

минералов. Одним из факторов, приводящих к повышенной прочности геополимеров, приготовленных с использованием кальцита и доломита, по-видимому, являются новообразования (ватерит, гидроксид Са). Поверхность новообразованных фаз может содержать активные центры, ускоряющие формирование алюмосиликатного гидрогеля – основной цементирующей фазы геополимерного вяжущего (Provis и др., 2009).

Наиболее вероятной причиной отсутствия повышения прочности в результате добавки магнезита является его химический состав, в котором из металлов доминирует магний и практически нет кальция (табл. 1). Несмотря на принадлежность к одной группе и соседнее положение в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, влияние кальция и магния на синтез геополимеров ощутимо отличается. Как правило, присутствие заметного количества кальция в сырье, в отличие от магния - и это подтверждается нашими результатами - способствует формированию более прочной геополимерной матрицы. Отмечается, что кальций по сравнению с магнием способен гораздо легче встраиваться в структуру гелевой связки (Lloyd и др., 2009), однако конкретные формы нахождения Са и Mg в продуктах геополимерного синтеза и механизмы их влияния на свойства геополимеров пока не ясны и требуют дальнейшего изучения.

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. Аникеев В., Силка Д.Н. От отходов угольных электростанций к производству строительных материалов // Энергетическая политика. 2021. № 1(155). С. 48–55. https://doi.org/10.46920/2409-5516_2021_1155_48.
3. Худякова Л.И., Залуцкий А.В., Палеев П.Л. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. № 4. С. 375–391. <https://doi.org/10.21285/2500-1582-2019-3-375-391>.
4. Щипцов В.В., Котова О.Б., Ожогина Е.Г., Пирогов Б.И. Технологическая минералогия во всем пространстве // Труды КарНЦ РАН. 2021. № 10. С. 44–66. <https://doi.org/10.17076/geo1481>.
5. Cwirzen 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>
6. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications, 4th Edition. Institut Géopolymère. 2015. 644 p.
7. Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Myshenkov M.S., Chislov M.V., Kalinkina E.V., Zvereva I.A., Cherkezova-Zheleva Z., Paneva D., Petkova V. Synthesis of fly ash-based geopolymers: effect of calcite addition and mechanical activation // Minerals. 2020. V. 10(9). P. 827. <https://doi.org/10.3390/min10090827>.
8. Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Chislov M.V., Zvereva I.A. Geopolymers based on mechanically activated fly ash blended with dolomite // Minerals. 2021. 11. 700. <https://doi.org/10.3390/min1070700>.
9. Kato K., Xin Y., Hitomi T., Shirai T. Fabrication of solidified bodies by utilizing mechanochemically modified fly ash powder // J. Ceram. Soc. Jpn. 2020. V. 128. P. 224–228. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.19047>.
10. Kumar R., Kumar S., Alex T.C., Singla R. Mapping of calorimetric response for the geopolymerisation of mechanically activated fly ash // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 136. P. 1117–1133. doi:10.1007/s10973-018-7736-3.
11. Lloyd R.R., Provis J.L., van Deventer J.S.J. Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 620–631. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3078-z>.
12. Nath S., Kumar S. Role of particle fineness on engineering properties and microstructure of fly ash derived geopolymer // Constr. Build. Mater. 2020. V. 233. P. 117294. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117294>.
13. Provis J.L., Rose V., Bernal S.A., van Deventer J.S.J. High-resolution nanoprobe X-ray fluorescence characterization of heterogeneous calcium and heavy metal distributions in alkali-activated fly ash // Langmuir. 2009. V. 25. P. 11897–11904. <https://doi.org/10.1021/la901560h>.
14. 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. P. 128900. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128900>.
15. Singh N., Middendorf B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview // Constr. Build. Mater. 2020. V. 237. P. 117455. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117>.
16. Yip C.K., Provis, J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers // Cem. Concr. Compos. 2008. V. 30. P. 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.004>.