

АНИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ ГЕОПОЛИМЕРОВ

Трофимов С.В.*, Чумаков А.А., Головки Д.А., Новиков Ю.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

*23zarj23@mail.ru

Цель данного исследования заключается в утилизации отходов угольной генерации – золошлаковых отходов, образующихся в результате сжигания твердого топлива. Одним из перспективных направлений утилизации является синтез пористых геополимеров. Для них наиболее важными технико-эксплуатационными свойствами являются предельная прочность на сжатие и плотность, которые в свою очередь зависят от морфологии пор. Поэтому крайне важно изучить подходящий метод порообразования для получения пористого геополимера с контролируемой структурой пор путем использования поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, пористый геополимер, поверхностно-активное вещество, рециклинг, стеарат кальция, лаурилсульфат натрия.

ANIONIC SURFACTANTS IN THE TECHNOLOGY OF POROUS GEOPOLYMERS

Trofimov S.V., Chumakov A.A., Golovko D.A., Novikov Y.V.

M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI)

The purpose of this study is the disposal of coal production waste – ash and slag waste generated during the combustion of solid fuels. One of the promising areas of recycling is the synthesis of porous geopolymer materials. The most important technical and operational properties for them are compressive strength, density and thermal conductivity, which in turn depend on the pore morphology. Therefore, it is of utmost importance to study a suitable pore formation method for obtaining a porous geopolymer with a controlled pore structure using surfactants.

Keywords: ash and slag waste, porous geopolymer, surfactant, recycling, calcium stearate, sodium lauryl sulfate.

Введение

Угольная генерация на протяжении многих лет является основой мировой электроэнергетики. По данным Международного энергетического агентства (IEA) доля угольной генерации в 2022 году составила более 35 %, соответственно, уголь обеспечивает более трети мирового производства электрической энергии. При этом к 2022 году мировая угольная генерация достигла рекордных значений, увеличивая количество выбросов не только CO₂, но и количество твердых минеральных отходов, таких как зола-уноса, котельные шлаки и золошлаковые смеси [1].

В Российской Федерации проблема накопления отходов угольной генерации стоит наиболее остро. При ежегодном образовании свыше 22 млн т золошлаковых отходов, объем их переработки невелик и составляет не более 15 %. По разным оценкам, объем накопленных отходов на золошлакоотвалах составляет до 2 млрд т на территориях более 20000 кв. км [2]. Золошлакоотвалы представляют собой гидротехнические сооружения, окруженные ограждающими дамбами, куда системами пульпопроводов поступает золошлаковая смесь. При этом отвалы проектируются непосредственно вблизи территории электростанции и, соответственно, вблизи жилой зоны, что делает отходы объектами повышенной опасности, в связи с чем поиск новых путей их утилизации является весьма актуальным [3].

По химическому составу золошлаковые отходы представляют собой сложную смесь, в которой содержатся 45–60 % SiO_2 , 10–30 % Al_2O_3 , а также соединения кальция, магния, железа, серы [4]. Ввиду высокого содержания алюмосиликатных аморфных фаз в составе золошлаковых отходов и их высокой дисперсности, перспективным является метод переработки в геополимеры – новый класс материалов, представляющих собой гидравлические вяжущие щелочной активации [5]. Они представляют собой стеклокристаллические алюмосиликаты, состоящие из последовательно соединенных мостиковым кислородом тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$. Геополимерные материалы нашли применение в строительстве, но весьма ограниченное, что главным образом связано с невозможностью предсказания технологических параметров производства и эксплуатационных свойств геополимеров ввиду использования сырьевых материалов переменного состава [6, 7].

Эмпирическую формулу геополимера представляют в следующем виде: $\text{Mn}\{(\text{SiO}_2)_z\text{AlO}_2\}_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, в которой М – атом щелочного металла, n – степень полимеризации или поликонденсации, z равно 1, 2 или 3, которое описывает соотношение Si/Al, на основании которого выделяют три типа геополимера: полисилат, с соотношением Si/Al 1:1, полисилат-силокс с соотношением Si/Al 1:2 и полисилат-дисилокс с соотношением Si/Al 1:3 [8].

Ранее авторами была определена возможность применения в качестве алюмосиликатного сырья для синтеза пористых геополимеров золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1, посредством выполнения комплекса физико-химических исследований: химического, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Определено, что благодаря наличию в составе золошлаковых отходов аморфной алюмосиликатной структуры, они могут быть использованы при синтезе геополимерных материалов. Также проведены их радиологические исследования, в ходе которых установлено, что отходы соответствуют нормативным требованиям и могут быть использованы во всех видах строительства. Проведен синтез пилотных составов пористых геополимеров и определен оптимальный компонентный состав [9–12].

Материалы и методы

Как упоминалось ранее, авторами был исследован химический и фазовый состав золошлаковых отходов, которые представлены в табл. 1 и на *рис. 1* соответственно [12]. Как видно, основными компонентами являются SiO_2 и Al_2O_3 , суммарное содержание которых составляет более 75 %.

Таблица 1

Химический состав золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ, масс. %

| SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MgO | Na_2O | K_2O | CaO | TiO_2 | MnO | P_2O_5 | SO_3 | ППП | Σ |
|----------------|-------------------------|-------------------------|------|-----------------------|----------------------|------|----------------|------|------------------------|---------------|------|----------|
| 61,57 | 17,91 | 6,01 | 2,75 | 3,59 | 2,32 | 2,10 | 0,83 | 0,07 | 0,21 | 0,32 | 2,32 | 100 |

Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ у Северодвинской ТЭЦ-1 – 3,44 и 17,15 соответственно. Содержание CaO в золошлаковых отходах составляет менее 10 %, что определяет их как низкокальциевые.

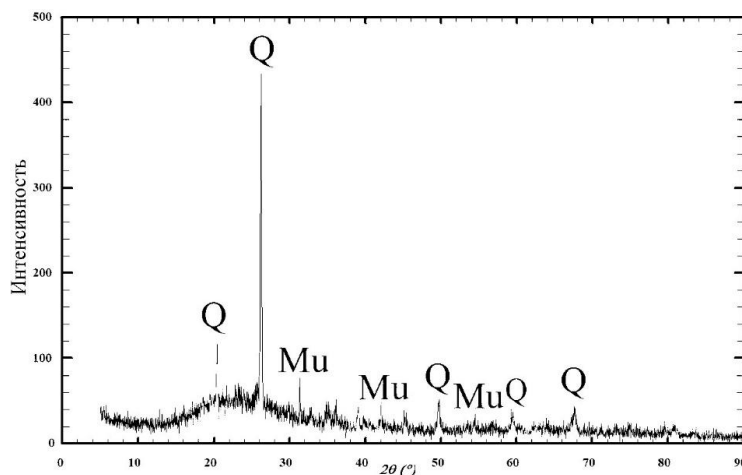


Рис. 1. Рентгенограмма золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1; Q – высокотемпературный α-кварц, Mu – муллит

Кристаллические фазы, присутствующие в исследуемых золошлаковых отходах – высокотемпературный α -кварц (SiO_2) и муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Также присутствует значительное количество рентгеноаморфной стеклофазы, подтверждающейся аморфным «галом» в диапазоне 20–30° [12].

Синтез вспененных геополимерных материалов осуществляли по следующей технологии: золошлаковые отходы сушили до постоянной массы при температуре 100 ± 5 °С, в дальнейшем измельчая их до размера частиц менее 250 мкм. Для щелочной активации алюмосиликатных компонентов в качестве активирующего вещества использовали смесь жидкого стекла (гидросиликат натрия, силикатный модуль = 2, содержание воды – 55 мас. %, Sil-Ex, Россия) и раствора NaOH (ЛенРеактив, Россия), который готовили в отдельной емкости. К заданному количеству порошка NaOH марки ХЧ добавляли воду для получения 12 М раствора. Полученный раствор смешивали с навеской жидкого стекла, после чего полученную суспензию вливали в навеску золошлакового отхода. Перемешивание геополимерной суспензии вели в течение 2 мин механическим способом. После приготовления смеси в составы, сверх 100 %, добавляли порообразователь в виде алюминия сферического дисперсного (порошок) марки АСД-1 с чистотой 99 % и удельной поверхностью 148 м²/г (МеталлЭнергоХолдинг, Екатеринбург, Россия), а также анионные поверхностно-активные вещества – стеараты натрия (состав С.Н.) и кальция (состав С.К.), а также лаурилсульфат натрия (состав ЛС.Н.). Далее смесь перемешивали еще 30 секунд при тех же условиях. Компонентный состав для синтеза пористых геополимерных материалов приведен в табл. 2.

Таблица 2

Компонентный состав пористых геополимерных материалов, масс. %

| ЗШО | Щелочь (NaOH) | Вода (H ₂ O) | Жидкое стекло | Al пудра, сверх 100 | ПАВ, сверх 100 | Σ |
|------|---------------|-------------------------|---------------|---------------------|----------------|----------|
| 70,0 | 2,5 | 5,0 | 22,5 | 2,0 | 2,0 | 104,0 |

Полученную геополимерную смесь помещали в силиконовые кубические формы с длиной ребра 30 мм и подвергали отверждению в сушильном шкафу СС-80-01 СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, Смоленск, Смоленская область, Россия) при температуре 80 °С в течение 12 ч. Как упоминалось ранее, в качестве физико-химических характеристик, описывающих влияние поверхностно-активных веществ на структуру и свойства пористых геополимеров, были выбраны: объемная плотность, кг/м³, предельная прочность на сжатие, МПа, и теплопроводность, Вт/м·К.

Среднюю плотность образцов ρ , кг/м³, определяли по уравнению (1)

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 1000, \text{ кг/м}^3, \quad (1)$$

где – m масса образца, г; V объем образца, см³.

Прочностные характеристики определяли с помощью испытательного пресса марки ТП-1-350 (ТестПресс, д. Мисайлово, Россия). Предельную прочность на сжатие образцов R , Мпа, определяли по уравнению (2)

$$R = \frac{P \cdot 10^3}{S}, \text{ МПа}, \quad (2)$$

где – P разрушающая нагрузка, кН; S площадь основания образца, см².

Теплопроводность синтезированных образцов определяли с помощью измерителя теплопроводности (ИТП-МГ4"100/Зонд", СКБ СтройПрибор, Челябинск, Россия) методом стационарного теплового потока. Прибор измеряет толщину образца, плотность теплового потока и температуру противоположных граней, после чего вычисляет эффективную теплопроводность λ , Вт/м·К.

Каждое записанное тестовое значение представляет собой среднее из 3 измерений.

Результаты и обсуждение

На основе представленных компонентных смесей и разработанной технологии, описанной ранее, были получены образцы со структурой, представленной на рис. 2. Также для сравнения синтезированы пористые геополимеры, полученные без использования поверхностно-активных веществ (состав Б.П.).

Для упрощения сравнения синтезированных образцов авторами введена дополнительная характеристика, показывающая соотношение плотности к предельной прочности на сжатие, выражающееся в $\text{с}^2/\text{м}^2$. Соответственно, чем ниже показатель данной характеристики, тем оптимальнее компонентный состав.

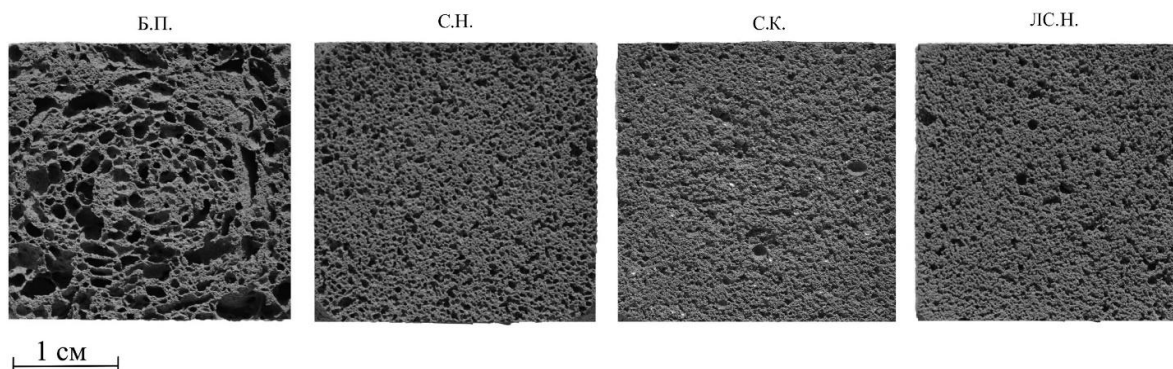


Рис. 2. Структура синтезированных образцов

По уравнениям (1) и (2) были рассчитаны основные характеристики синтезированных пористых геополимеров, представленные в табл. 3.

Таблица 3

Усреднённые характеристики синтезированных образцов

| Состав | Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ | Прочность на сжатие, МПа | Теплопроводность, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ | Соотношение плотности к прочности, $\text{с}^2/\text{м}^2$ |
|--------|-----------------------------------|--------------------------|---|--|
| Б.П. | 377 ± 8 | $0,89\pm 0,08$ | $0,0854\pm 0,0007$ | 424 |
| С.Н. | 403 ± 9 | $1,14\pm 0,07$ | $0,0910\pm 0,0008$ | 352 |
| С.К. | 542 ± 11 | $1,32\pm 0,05$ | $0,1227\pm 0,0004$ | 410 |
| ЛС.Н. | 521 ± 8 | $1,16\pm 0,06$ | $0,1178\pm 0,0007$ | 451 |

Как видно из полученных данных, свойства синтезированных образцов с добавлением стеариновых кислот существенно разнятся. Так стеарат натрия (С.Н.) характеризуются равномерным распределением пор по всему объему образца и, как следствие, обладает наилучшим соотношением ($352 \text{ с}^2/\text{м}^2$) плотности к предельной прочности на сжатие среди всех синтезированных составов. При увеличении плотности на 8 % значение прочности возросло на 28 %, относительно состава без ПАВ, что является хорошим результатом. Вероятно, это связано с тем, что стеарат натрия относится к стабилизаторам пенообразования (пено-) второго рода. Такие вещества при увеличении их концентрации в системе непрерывно повышают стабильность пен, тем самым улучшая морфологию распределения пор, за счет уменьшения свободной поверхностной энергии пузырька газа, повышения его ударной вязкости и, как следствие, снижении адгезии пузырьков и стабилизации пенного каркаса системы.

У образцов с добавлением стеарата кальция (С.К.) наблюдается ещё большее увеличение предельной прочности на сжатие на 48 % и объёмной плотности на 35 % относительно состава Б.П. Помимо того, что стеарат кальция также является стабилизатором пенообразования второго рода и обладает теми же свойствами, что и стеарат натрия, он не растворим в воде, за счёт чего его можно наблюдать на поверхности образца. Вероятно, увеличение прочности и плотности достигается за счет пеногашения, вследствие чего образцы обладают большей плотностью и, соответственно прочностью.

Составы с использованием лаурил сульфата натрия обладают наихудшими технико-эксплуатационными свойствами – при повышении объёмной плотности образцов на 38 % происходит увеличение предельной прочности на 30 %, относительно состава Б.П., что является наихудшим результатом по соотношению плотности к предельной прочности на сжатие равным $451 \text{ с}^2/\text{м}^2$.

Заключение

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что наилучшей стабилизирующей добавкой в виде анионного поверхностно-активного вещества является стеарат натрия, который увеличил предельную прочность на сжатие на 28 % с 0,89 до 1,14 МПа и плотность на 8 % с 377 до 403 кг/м³ относительно базового состава (Б.П.). Соотношение плотности к предельной прочности на сжатие уменьшилось на 20 % с 424 до 352 с²/м².

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-19-00203 «Эффективные температуроотверждаемые экогеополимеры для дорожного строительства в условиях Арктической зоны Российской Федерации на основе отходов сжигания твердых топлив на местных ТЭЦ», руководитель Яценко Е.А., в рамках конкурса 2021 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Библиография

1. Электронный ресурс: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>.
2. Пичугин Е.А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // Проблемы региональной экологии. 2019. № 4. С. 77–87.
3. Данилович И.Ю., Сканава Н.А. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов: учеб. пособие для СПТУ. М.: Высш. шк., 1988. 72 с.
4. ГОСТ Р 57789-2017. Золо, шлаки и золошлаковые смеси ТЭС для производства искусственных пористых заполнителей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2017. 11 с.
5. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., Тымчук Е.И. Структурообразование геополимеров // Молодой ученый. 2015. Т. 87, № 7. С. 123–126.
6. Abdalrhman M., Ahmed A., Babalghaith A., Zubair M., Nuha M., Salaheddin A., Yusoff Md., Izzi N. Utilisation of Waste-Based Geopolymer in Asphalt Pavement Modification and Construction-A Review // Sustainability. 2021. V. 13, N 6. P. 3330.
7. Feng J., Zhang R., Gong L., Li Y.S., Cao W., Cheng X. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity // Materials and Design. 2015. N 65. P. 529–533.
8. Zawrah M.F., Farag R.S., Kohail M.H. Improvement of physical and mechanical properties of geopolymer through addition of zircon // Materials Chemistry and Physics. 2018. N 217. P. 90–97.
9. Yatsenko E.A., Ryabova A.V., Vilbitskaya N.A., Kurdashov V.M., Trofimov S.V. Eco-Geopolymers Based on CHP Plant Ash-Slag Waste: Promising Materials for Road Construction in the Arctic Zone // Glass and Ceramics. 2022. V. 78, N 12. P. 490-493.
10. Yatsenko E.A., Smolii V.A., Klimova L.V. et al. Solid Fuel Combustion Wastes at CHPP in the Arctic Zone of the Russian Federation: Utility in Eco-Geopolymer Technology // Glass and Ceramics. 2022. V. 78, N 9-10. P. 374–377.
11. Yatsenko E.A., Goltsman B., Trofimov S., Lazorenko G. Processing of Ash and Slag Waste from Coal Fuel Combustion at CHPPs in the Arctic Zone of Russia with Obtaining Porous Geopolymer Materials // Thermal Engineering. 2022. N 69. P. 615–623.
12. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Trofimov S.V., Kurdashov V.M., Novikov Y.V., Smolii V.A., Ryabova A.V., Klimova L.V. Improving the Properties of Porous Geopolymers Based on TPP Ash and Slag Waste by Adjusting Their Chemical Composition // Materials. 2022. N 15. P. 2587.