

Получаване на олекотен геополимер с използване на пепел от ТЕЦ

Богдан Богданов, Янчо Христов, Димитър Георгиев, Ирена Марковска

Obtaining of lightweight geopolymer using ash from thermal power plants: A lightweight inorganic polymer is obtained using ash from thermal power plants, metakaolinite and lightweight aggregate.

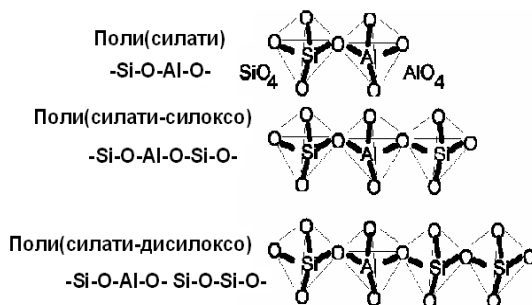
This inorganic material is activated using small amounts of sodium hydroxide and sodium silicate solution. Processing parameters and various curing conditions, such as curing temperature, curing time and moisture, are investigated. Compressive strength, rate of water absorption and density of each sample were measured.

Key words: lightweight geopolymer, inorganic polymer, ash from TPP.

ВЪВЕДЕНИЕ

Основоположник на теорията за геополимерните материали е Дж. Давидович в края на 70^{те} години на 20 век. Той е използвал термина „геополимер“ за обозначаване на синтетичен полимерен материал, имащ верижна структура с повтарящи се атоми на силиций и алуминий [1].

В зависимост от редуването на атомите на силиция и алуминия, геополимерите се разделят на полисилати, полисилато-силокси, полисилато-силокси-(дисилокси) (фиг.1) [1].

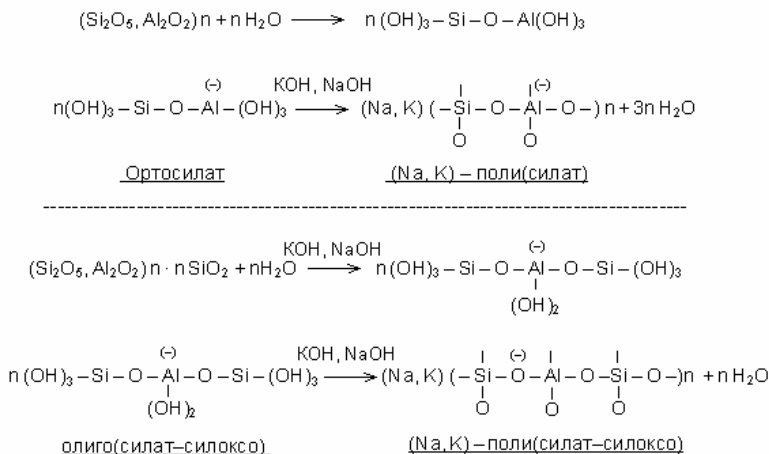


Фиг.1 Структурна схема на геополимери

Структурните елементи на силатите имат формата на тетраедри, в основата на които лежат атомите на силиций и алуминий, свързани с четири атома кислород [1]. Тези градивни елементи са способни да образуват дву- и тримерни структури.

При синтезът на геополимери атомите на силиция и алуминия формират здрави, разклонени вериги Si-O-Al-O, благодарение на които геополимерите не отстъпват по механични свойства на природните скални материали. Тези материали се получават чрез протичане на реакция геополимеризация на алумосиликатни съединения в силно алкална среда. Съгласно Дж. Давидович, реакцията за получаване на геополимери протича на три етапа; (фиг. 2.):

- първи етап – извършва се разтваряне на оксидите на силиция и алуминия в алкална среда – концентриран воден разтвор на NaOH или KOH;
- втори етап - разделяне на природните полимерни структури на мономери;
- трети етап – омрежване и уплътняване в резултат на превръщането на мономера в полимерен материал.



Фиг.2. Механизъм за получаване на геополимер

Свойствата на геополимерите, структурата и тяхното приложение зависи от съотношение на Si / Al [2]:

- Si / Al = 1 - производство на тухли, керамика и други огнеупорни продукти;
- Si / Al = 2 - получаване на свързващи вещества, бетон с ниска емисия на въглероден двуокис, както и материали за капсулиране на отровни и токсични отпадъци;
- Si / Al = 3 - производство на оборудване за леярската промишленост, стъклена влакна;
- Si / Al > 3 - за херметизиращи покрития;
- 20 < Si / Al < 35 – производство на високо огнеупорни фиброматериали.

Геополимерите притежават отлични механични свойства [3], висока термична устойчивост [4-6], много добра химическа устойчивост [7] и успешно са намерили приложение при получаването на свързващи вещества [1,8].

Целта на настоящата работа е да се синтезират олекотени геополимери с използване на пепел от ТЕЦ и да се изследват техните свойства.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Охарактеризиране

Изследванията са извършени главно с методите на рентгеноструктурния анализ и сканиращата електронна микроскопия.

РФА. Рентгеноструктурните изследвания са проведени по метода на праховата дифракция на широкоъгълен рентгено-структурен апарат с гониометър URD-6 (Germany) при кобалтов анод и K_{α} лъчение.

ДТА. Експериментите са извършени на Синхронен Анализатор (TG-DSC/DTA) – STA 449 F3 – Jupiter (20-1500°C), NETZSCH – Germany. Скоростта на нагряване е 10 град/мин. до 1200 °C.

IR спектроскопия. Изследванията са проведени на спектрофотометър FTIR “Tensor-26”, работен диапазон 4000 – 400 cm^{-1} .

СЕМ. Електронно - микроскопските снимки са извършени със сканиращ електронен микроскоп Tesla BS 340 (Чехия) в режим на вторични електрони при ускоряване от 20 kV.

Получените образци са охарактеризирани по отношение на привидна плътност, порестост и якост на натиск.

Определянето на привидната плътност е извършено по метода на хидростатичното теглене, порестостта е изчислена по стандартна методика [9], а якостта на натиск е установена на лабораторна преса тип "ED-60", Германия.

Материали

Пепел от ТЕЦ – технологичен отпадък на “Топлофикация – Сливен” ЕАД гр. Сливен, като нейното количество годишно е 6 000 – 8 000 тона. Една част от този отпадък се използва от фирма “Кераминвест” ООД гр. Сливен при производството на тухли, а друга част се депонира в специални хранилища – езера. Периодично се прави рекултивация на езерата като се засипват със свежа пръст и засяват с трева. Това е процес свързан с разход на средства и площи и има вредно въздействие върху околната среда.

Каолин марка Во (продукт на фирма „Каолин” АД), термообработен при 700°C в продължение на 2h за синтезиране на метакаолин. Размерът на частиците е под 63µm.

Химичният състав на пепелта и метакаолина е посочен в табл.1.

Натриев хидрооксид пелети (XЧ) на фирма *Fluka*. Разтвор на Na_2SiO_3 (съотношение на $Na_2O/SiO_2 = 0,34$ при 11% Na_2O) доставка от «Марвин ООД». За лек пълнител се използва експандиран пенополистирол (EPS) с диаметър на перлите 1-3mm и привидна плътност $25kg/m^3$, производство на фирма BASF.

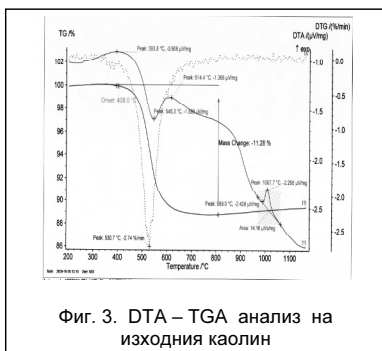
Таблица 1

Химичен състав на използваните суровини

Оксид	Пепел от ТЕЦ	Метакаолин
SiO ₂	47.41	56.8
Al ₂ O ₃	19.47	39.3
RO	10.16	0.80
R ₂ O	2.88	
Fe ₂ O ₃	12.04	0.82
TiO ₂	1.04	0.40
P ₂ O ₅	0.11	-
SO ₃	1.46	-
З. Н.(1100°C)	5.43	1

Приготвяне на проби

Подготвени са състави от изходните суровини в съотношения, изразени в масови част – (пепел : метакаолин) : вода : NaOH : $Na_2SiO_3 = (4 : 1) : 0.5 : 0.1 : 0.1$. Лекият пълнител (EPS) се добавя в количества от 0.03 мас.%. За активиране на пепелта е необходимо да се подготви първо алкалния разтвор. Необходимото количество NaOH се разтваря във вода и смесва с водния разтвор на Na_2SiO_3 . След приключване на екзотермичната реакция и охлаждане на алкалния разтвор към него се прибавят предварително хомогенизирани пепел, метакаолин и EPS. Смесите се разбъркват в продължение на 15 min. и изливат във форми, запечатват се (за да се предотврати загубата на вода) и термообработват при температура 80°C в



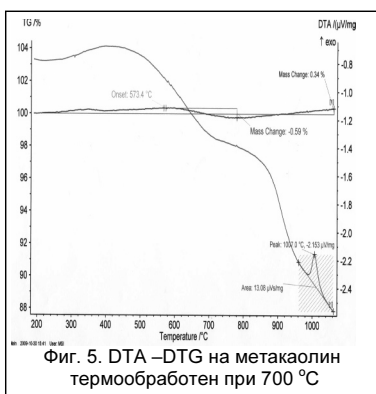
Фиг. 3. DTA – TGA анализ на изходния каолин



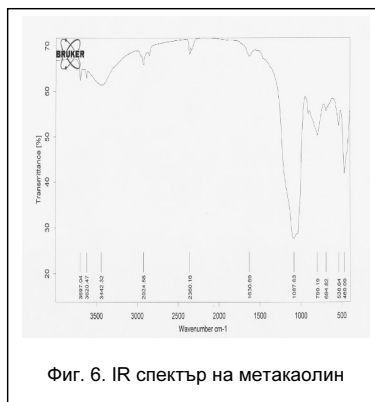
Фиг.4. IR спектър на изходния каолин

На фиг.4 е показан резултата от необработен изходен каолин чрез IR спектроскопски анализ. Тук отново ясно се вижда съществуването на кристализационна вода на вибрационни честоти при 3620 cm^{-1} и 3620 cm^{-1} .

На фиг.5 и 6 са показани зависимостите на проведения DTA – TGA анализ и IR спектри на метакаолин, обработен при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вижда се, че кристализационна вода няма и шпинелна фаза отново се формира при $1007\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Фиг. 5. DTA –DTG на метакаолин термообработен при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$



Фиг. 6. IR спектър на метакаолин

Определени са някои от основните физико-механични свойства на синтезираните геополимери, като плътност, водопоглъщаемост, якост на натиск. Данните от анализите са представени в таблица 2.

Таблица 2

Свойства на синтезираните геополимери

Образец	Плътност, g/cm^3	Водопоглъщаемост, %	Якост на натиск, МПа
A(80°C -6h)	860	23.6	8.7
Б(80°C -12h)	840	21.2	10.6
С(80°C -24h)	920	19.7	11.8

Резултатите показват, че плътността на синтезираните материали варира в границите от $0,84$ до $0,92\text{ g/cm}^3$, а водопоглъщаемостта им е в рамките от 20 до 24%. Образец „С“ е с най-висока якостта на натиск - $11,8\text{ MPa}$ и най-ниска водопоглъщаемост $-19,7\%$, за сметка на повишената плътност - $0,92\text{ g/cm}^3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен е олекотен геополимер с използване на пепел от ТЕЦ, метакаолин и EPS като лек пълнител. Използваната пепел е частично кристална и финнодисперсна със среден размер на частиците около 15µm. Метакаолинът е получен чрез термообработка на каолин марка Во при температура 700°C / 1h. За активиране на пепелта от ТЕЦ се използва алкален разтвор приготвен от водни разтвори на NaOH и Na_2SiO_3 . Геополимерните образци са синтезирани при температура 80°C и задръжки от 6, 12 и 24 h.

Получените образци са охарактеризирани по отношение на привидна плътност, порестост и якост на натиск със стойности в границите - $0,84 \div 0,92 \text{ g/cm}^3$; $20 \div 24\%$; $8.7 \div 11.8 \text{ MPa}$.

БЛАГОДАРНОСТ: Авторите изказват своята благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерството на Образованието, Младежта и Науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Davidovits, J. Soft Mineralurgy and Geopolymers. In proceeding of Geopolymer '88 Inter. Conference, the Université de Technologie, Compiègne, France, 1988, 49-56.
- [2]. Davidovits, J. Chemistry of geopolymer systems, terminology. In Proceedings of Geopolymer '99 International Conferences, France. 1999– pp. 31-46.
- [3]. Rahier H, Van Mele B, Biesemans M, Wastiels J, Wu X. Low temperature synthesized aluminosilicate glasses, Part I, lowtemperature reaction stoichiometry and structure of a model compound. J Mater Sci 1996;31:71–9.
- [4]. Barbosa Valeria FF, Mackenzie Kenneth JD. Thermal behavior of inorganic geopolymes and composites derived from sodium polysialate. Mater Res Bull 2002; 2143:1–13.
- [5]. Barbosa Valeria FF, Mackenzie Kenneth JD. Synthesis and thermal behavior of potassium sialate geopolymers. Mater Lett 2002;4012.
- [6]. Lyon Richard E. Fire resistant aluminosilicate composites. Fire Mater 1997;21:67–73
- [7]. Palomo A, Blanco-Varela MT, Granizo ML, Putertas F, Vazquez T, Grutzeck MW. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolinite. Cement Concrete Res 1999;29:997–1004.
- [8]. Comrie DC. Geopolymer technology and its application to waste remediation. Report, Krystal Bond Inc., Ottawa; 2000
- [9]. Технология на керамичните изделия и материали, под ред. на С. Бъчваров, София, Сарасвати, 2003.

За контакти:

проф. д-р Богдан Илиев Богданов - Университет "Проф. д-р Асен Златаров"- Бургас, 8010, Факултет по Технически науки, катедра "Технология на неорганичните вещества и силикатите", тел. 056/ 858 297, e-mail: bogdanov_b@abv.bg

Докладът е рецензиран