

Волошин В. С., д-р техн. наук, проф.

ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь - Дніпро, Україна

ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВІДХОДІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ГЕОПОЛІМЕРІВ

Металургійні відходи в їх найрізноманітнішій номенклатурі, від шлаків і шламів до пилу і окаліни, є одним з найбільш масових джерел забруднення земної поверхні неорганічними копалинами. Тому кожен новий вид продукції, отриманий з таких відходів і має свою споживчу вартість, привертає увагу як вчених, так і підприємців. Одним з таких високоефективних продуктів є мінеральні полімерні речовини, або геополімери, до складу яких входять металургійні шлаки. Геополімери – це неорганічні полімерні матеріали з аморфною алюмосилікатною структурою, що складаються з ковалентних ланцюгів типу Si-O-Al-O (сіалати), які зміцнюються за рахунок лужної активації та поліконденсації, забезпечуючи міцність, хімічну стійкість та стійкість виробу.

Геополімерні матеріали використовуються в будівництві (геополімерний бетон, 3D-друк будівельних конструкцій, блоків і цегли без випалу), реставраційних роботах (фіксація ґрунтів і фундаментів) в Deep Injection (глибока ін'єкція), Slab Lift (стабілізація плит), PowerPile (геополімерні колони), при інкапсулюванні небезпечних і радіоактивних відходів. Це вогнестійкі покриття та клеї, високотемпературна кераміка, медичні біосумісні матеріали, космічні термостійкі композити тощо.

Функціональна схема (рис. 1) відображає технологічний процес виробництва геополімерних матеріалів з металургійного шлаку, який із зазначенням вхідних і вихідних потоків, параметрів енергоспоживання, докладно описаний в літературі [1, 2]. Діаграма побудована у вигляді послідовного ланцюжка процесів з вхідними (сировина, енергія) і вихідними (продукція, відходи) потоками, позначеними суцільними стрілками.

Основна сировина в технологічному процесі.

- Металургійні шлаки з технічними параметрами (табл. 1), це доменні гранульовані шлаки (маркування шлаку «BFS», код 2711.2.9.09–11), конвертерні шлаки (маркування шлаку «BOFS», код 2711.2.9.15–16). На одну тонну полімеру припадає 600-800 кг шлаку.

- Лужні активатори в кількості 150-200 кг/т продукції (луг натрію або калію, рідке скло, розчини соди).
- Коригувальні добавки: зола-винесення, метакполін, каолін.
- Дистильована вода для приготування активатора 100-150 кг/т продукції.
- Наповнювачі та добавки (наприклад, для бетону) - 0-100 кг/т продукції

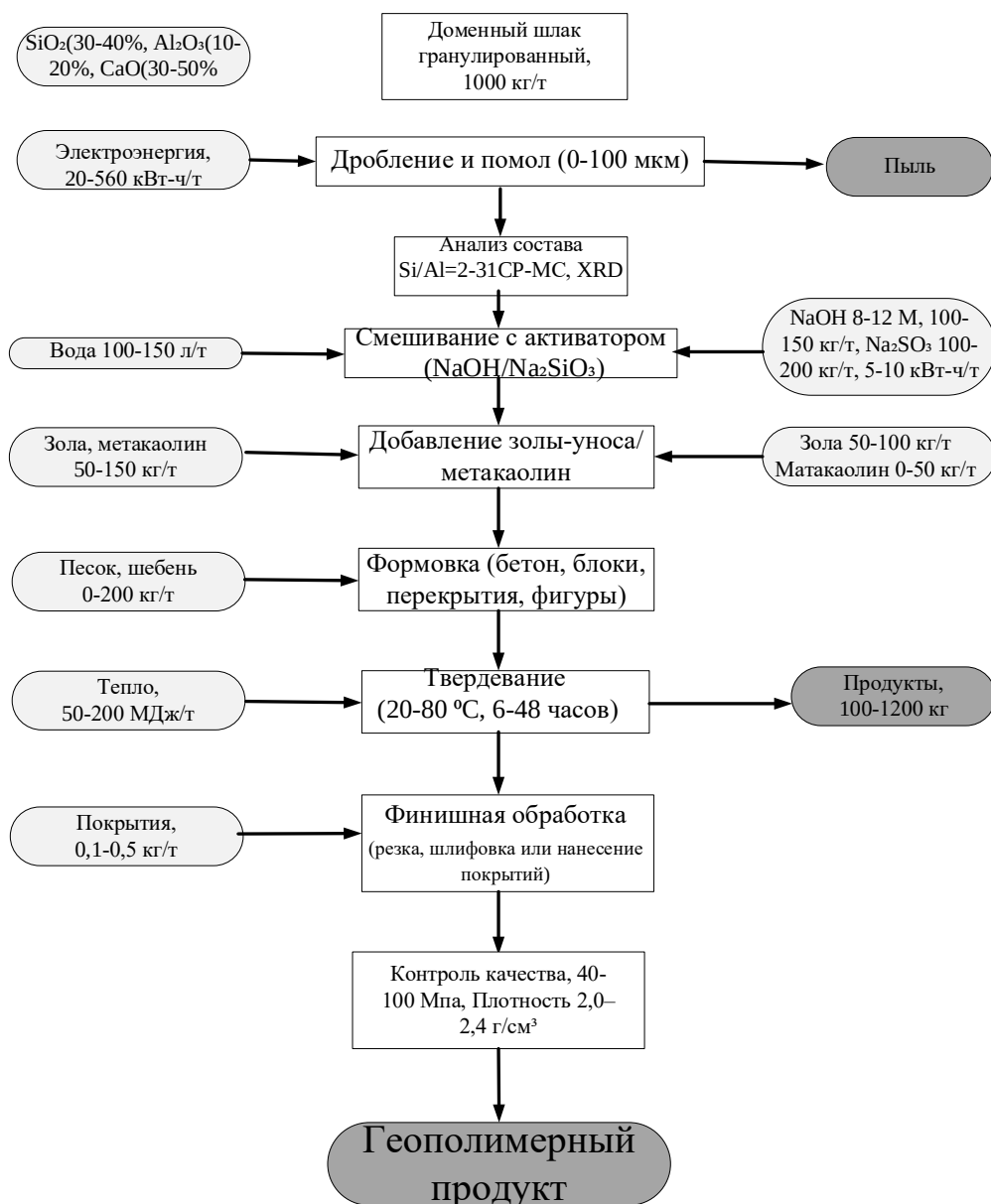


Рисунок 1 – Функціональна схема виробництва геополімерних матеріалів з металургійних шлаків.

До недоліків матеріалу, що досліджується, можна віднести його аморфну структуру, яка ускладнює аналіз фазового вмісту методами збереження (рентгеноструктурний аналіз). Ще одним недоліком є висока вартість лужних активаторів і вимога точного контролю складу суміші.

Металургійні шлаки відіграють домінуючу роль в таких технологіях і до їх попередньої обробки пред'являються високі вимоги. Технологія передбачає дроблення та подрібнення до частинок 0-100 мкм (питома площа поверхні 300-500 м²/кг) для підвищення конкурентоспроможності майбутнього геополімеру. Використання шлаку GGBFS (Ground Granulated Blast Furnace Slag) доменної печі та шлаку EAF/BOF (електродуговий піч та конвертер) в оптимальних умовах дозволяє отримувати міцні, довговічні матеріали шляхом утилізації відходів та забезпечувати економічну ефективність, навіть без дорогих лугів, при економії енергії [2, 3]. Тому нас буде цікавити роль різних шлаків в структурі і якості геополімерних матеріалів.

Таблиця 1 – Хімічний склад і термодинамічні параметри шлаків для геополімеризації

Параметри шлаку	Численні значення параметрів				
	«BFS» (2711.2.9.09– 11)	«BOFS» 2711.2.9.15– 16	ΔH^0 , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/мольК
Оксиди кремнію, SiO ₂ , %	35-45	10-28	-910	-856	41,5
Оксиди алюмінію, Al ₂ O ₃ (α-), %	10-13	5-10	-1675,7	-1582	50,9
Оксиди кальцію, CaO, %	25-35	45-60	-635,1	-603	39,8
Оксиди магнію, MgO, %	≤15	1-10	-601,6	-569	26,9
Оксиди заліза, FeO/Fe ₂ O ₃ , %	0,5-10	≥ 5 ≤ 10	-272 -824	Залежать від форми оксиду	S° varies
Оксиди TiO ₂ , MnO, P ₂ O ₅ , S, %	≤ 4	-	-	-	-
Гидравлічна активність	≥ 1,65	-	-	-	-

Скористаємося результатами дослідження таких сумішей з використанням спеціалізованих програм для розрахунку рівноваги у водних розчинах (PHREEQC), які були виконані авторами [3]. Такі результати, в порівнянні наявних параметрів алюмосилікатних гідрогелів, які були отримані за допомогою аналізу ядерного магнітного резонансу, дозволяють розрахувати діапазони так званих «теплових вікон» стабільності для гідрогелів, вивчених в [3], з урахуванням утворення стабільних багатовимірних фаз при різних комбінаціях температур, співвідношень SiO₂/Na₂O від температури і тривалості застигання суміші (рис. 2), що має значення для нашого дослідження.

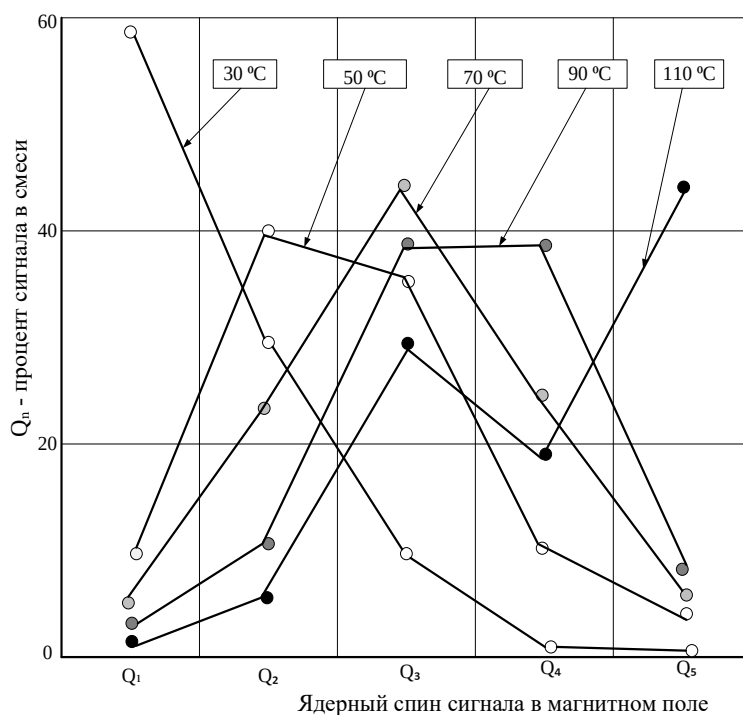


Рисунок 2 – Порівняльність параметрів геополімеризації з умовною структурою одержуваного гідрогелю.

*)Параметри: 1H - зв'язність води; ^{27}Al - координація алюмінію; ^{29}Si - ступінь поліконденсації силікатів; ^{23}Na та ^{39}K - положення і рухливість лужних катіонів (за даними роботи [3]).

Когезія води є ознакою утвореного гелю, стабільність інших сигналів дозволяє судити про наявність алюмінію і кремнію в процесі полімеризації від Q^0 монокремнію до сітчастих стійких $Q^3 \div Q^4$ структур, як показника «зрілості» геополімеру. Нестійка стабільність ЯМР-сигналу в суміші Q^n підтверджується її підвищенням при зростанні температури затвердіння ($pH\ 12-13,5$, $Вт/с < 0,5$, $T < 70\ ^\circ C$) і максимізацією при $T \gg 70\ ^\circ C$ в залежності від стабільності ядерного спину в ланцюгу N–A–S–H гелю. Максимальна поліконденсація спостерігається при $T \sim 50-90\ ^\circ C$, модуль $SiO_2/Na_2O = 1,2$ [3].

Ми порівнюємо процеси геополімеризації для сумішей на основі доменних BFS і конвертерних BOFS шлаків. Узагальнені результати термодинамічного моделювання у співставленні з відомими результатами ЯМР, викладеними в [3], представлені в таблиці 2. Діапазон, в якому геополімеризація найбільш ефективна за рахунок стабільності фаз і мінімізації вилужування компонентів суміші, буде порівнюватися з термодинамічними параметрами підготовлених доменних та конвертерних шлаків. Результати наших розрахунків наведені на рис. 3.

Таблиця 2 – Термодинамічні потенціали і фазові переходи для системи $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--SiO}_2$

Температура (°C)	Модуль $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	pH	Стабільні фази	ΔG утворення (кДж/моль)	Зв'язок із якістю геополімера
Суміші на основі шлаку «BFS» (2711.2.9.09–11)					
25	0.8	12.5	мономірний розчин, Q ¹	–5÷–10	низька полімеризація, слабка структура
40–60	1.0–1.4	13–13.5	C–S–H, N–A–S–H гелі	–20÷–30	оптимальна структура, міцність
70–90	1.2	13.5	стабільні гелі та гідрогелі	–30÷–40	висока щільність, висока міцність
>90	>1.5	>13,5	алюмінати, карбонати, зеолити	>–10	ризик протікання і тріщин, нестабільність
Суміші на основі шлаку «BOFS» 2711.2.9.15–16					
25	0,65	10,2	нестабільний мономерний розчин, інертний до лужного середовища	+8	відсутність полімеризації, неструктурність
40–60	0,98	12,5–13,0		+5 ÷ 0	слабка полімеризація, недолік зовнішньої енергії
70–90	1,25	13,5–13,8	гідратація під впливом зовнішньої енергії	0 ÷ –10	Нестійка структура
>90	>1,35	>13,8	карбонати, гідроксиди, локальні алюмосилікати	–10÷–11	

Ми розрахуємо «теплове вікно» стійкості геополімерного гелю, при якому його ΔG мінімальний. «Теплове вікно» - це температурний діапазон, в якому геополімеризація найбільш ефективна, пов'язана з утворенням стабільних фаз, мінімізацією вимивання компонентів система, її знаходженням в стійкій рівновазі (низький ΔG).

Значення ΔG та pH розраховуються в PHREEQC/FactSage/Geochemist's Workbench для концентрацій розчинників, що використовуються в системах $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaOH--SiO}_2$.

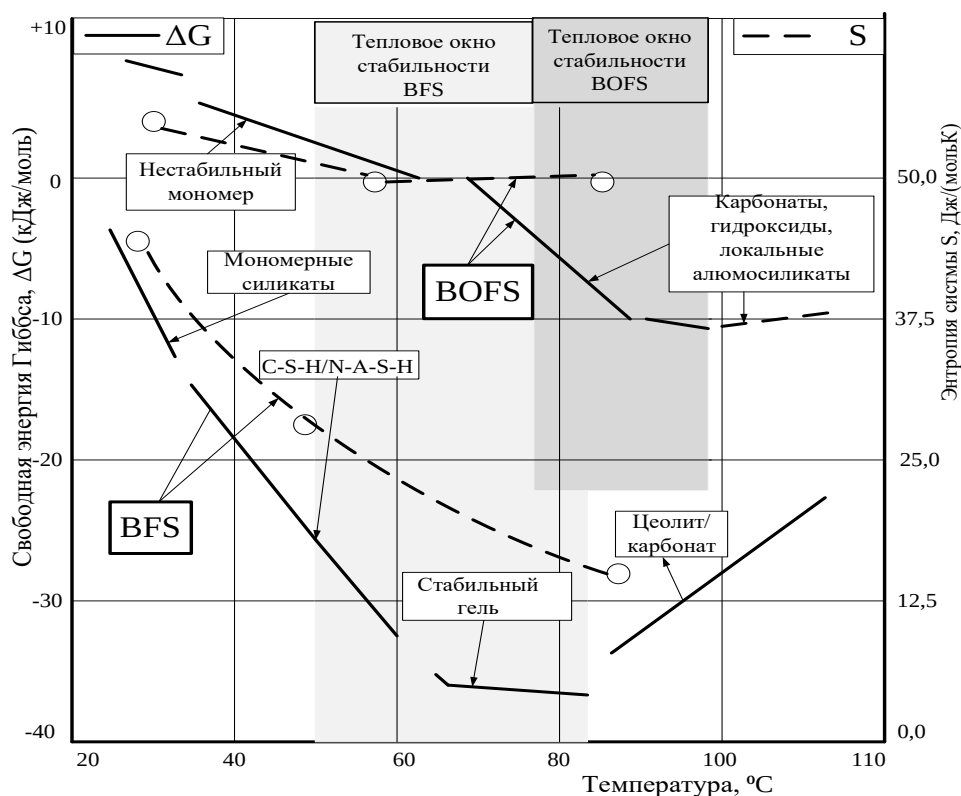


Рисунок 3 – Визначення умов стабільності для геополімеризації сумішей на основі доменних (BFS) та конвертерних (BOFS) шлаків.

Ці результати разом визначають «теплове вікно» стабільності, де оптимальна геополімерна структура для сумішей на основі BFS (2711.2.9.09–11) формується при $40 \div 70$ °C (модуль $1 \div 1,4$, pH $\sim 13 \div 13,5$), а для сумішей з BOFS (2711.2.9.15–16) лише приблизна структура формується при вищих температурах і в більш високолужному середовищі (90 °C, модуль 1,35, pH=14), (див. рис. 3).

Висока енергія Гіббса $\Delta G > 0$ в технологіях геополімеризації пов'язана з:

- алюмосилікатною збідненістю вихідної суміші;
- низьким рівнем pH, нестачою води, низькою температурою в зоні реакції;
- небажаними або нестабільними фазами, зокрема, карбонатів, гідроксидів, які не пов'язані з геополімерними структурами.

При малій енергії Гіббса шлаки легше активуються, особливо в присутності лужного середовища (NaOH , KOH), утворюючи стабільну $\text{N} - \text{A} - \text{S} - \text{H}$ або $\text{C} - \text{A} - \text{S} - \text{H}$. Низька енергія Гіббса $\Delta G < 0$ зв'язується з:

- активністю лужних реакцій в суміші, наприклад, при високому вмісті SiO_2 і Al_2O_3 ;
- утворенням термодинамічно стабільних фаз, таких як аморфні алюмосилікати;

-умовами реакції (високий рівень рН, температура і вологість суміші), які сприяють поліконденсації геополімерної матриці.

У зв'язку з бідністю активних кислотних компонентів і вмістом великої кількості компонентів вільного CaO і низької активності в лужному середовищі, конвертерний шлак важко піддається утворенню геополімерних гелів. Енергія Гіббса для формування геополімерних структур може бути позитивною, що означає, що спонтанні реакції утруднені, або вимагають модифікації складу і умов. Така система вимагає зовнішньої додаткової енергії, наприклад, додаткового нагріву суміші. Про неструктурований характер одержуваного продукту і його нестійкий стан свідчить також зміна ентропії кінцевого продукту, яка майже збігається з початковою ентропією шлакових компонентів (див. рис. 2).

Доменний шлак завдяки своєму високому вмісту SiO_2 і Al_2O_3 легко вступає в геополімеризацію в лужному середовищі, в той час як енергія Гіббса на для утворення гелів $N - A - S - H$ або $C - A - S - H$ негативна, тобто термодинамічний процес є спонтанним і стабільним. Про це свідчить 3,5-кратне зниження ентропії кінцевого гелю.

Таким чином, доменний шлак в геополімерній суміші можна вважати основним компонентом, конвертерний шлак, в силу своєї слабкої реакції на лужне середовище, може бути тільки допоміжним компонентом, як інертний наповнювач або стабілізатор, але ніяк не основне джерело геополімерних гелів.

Висновок

Технології отримання геополімерів, як високотехнологічних матеріалів з відповідними властивостями, є одним з унікальних застосувань металургійних відходів для величезної кількості споживачів.

Література

1. Davidovits J. Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications. Gordon and Breach Science Publishers. London. 2008. P.50-152.
2. Bajpai P. Handbook of Geopolymer Science and Technology. Springer, N.-Y., 2015. P.150-300.
3. Skane R., Jones F., van Riessen A. и др. "Optimisation of Activator Solutions for Geopolymer Synthesis: Thermochemical Stability, Sequencing, and Standardisation". arXiv, 15 июнь. 2025.