

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РТ

Ключевые слова: геополимерный бетон, геополимерная смесь.

В данной работе была предпринята попытка получения геополимерных бетонов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе различных глин месторождений Республики Татарстан для создания альтернативы портландцементу. Исследованы технологические особенности получения геополимеров и их некоторые физико-механические свойства. Работа носит поисковый характер.

Keywords: concrete geopolymer, geopolymer mixture.

In this paper there was made an attempt to produce geopolymer concretes with improved performance characteristics based on different clays from the fields Tatarstan Republic. This was done to find an alternative to Portland cement. The technological features of producing geopolymers and some of their physical and mechanical properties were investigated. The work has search format.

Введение

Оживление российской экономики и развитие строительного комплекса страны ведет к увеличению потребности в строительных материалах. Это обуславливает поиск путей снижения их себестоимости, расширения минерально-сырьевой базы за счет использования местных сырьевых ресурсов, а также новых эффективных технологий их производства.

Портландцемент в настоящее время является основным гидравлическим вяжущим и целесообразность наращивания объемов его производства и рационального использования в нашей стране несомненна [1,14]. Вместе с тем, несомненна необходимость учета современных мировых тенденций решения проблем, связанных с разработкой новых видов вяжущих материалов с использованием дешевого минерального сырья и энергосберегающих технологий.

К гидравлическим вяжущим относятся «геоцементы» или «геополимеры», получаемые на основе тонкодисперсных алумосиликатов природного и техногенного происхождения. На сегодняшний день геополимеры все еще остаются объектом изучения не только в России, но и во всем мире. Изготовление их с использованием местного сырья позволит решить проблемы высокой себестоимости сооружений построенных с их применением.

Развитие материалов подобных геополимерам в бывшем СССР было связано, прежде всего, с работами В.В. Глуховского, интенсивно проводимыми в 1960-е гг. [2]. Его усилиями были осуществлены серьезные попытки внедрения шлакощелочных вяжущих материалов в промышленность.

Основы геополимерных материалов были заложены Джозефом Давидовицем в конце 70-х годов двадцатого столетия. Он применил термин «геополимер» для обозначения искусственно синтезированных полимерных материалов, имеющих структуру с повторяющимися в цепях атомами кремния и алюминия. В зависимости от чередования атомов кремния и алюминия геополимеры подразделяются на полисилаты, полисилато-силоксаны, полисилатосилоксо(дисилоксо) (рис. 1).

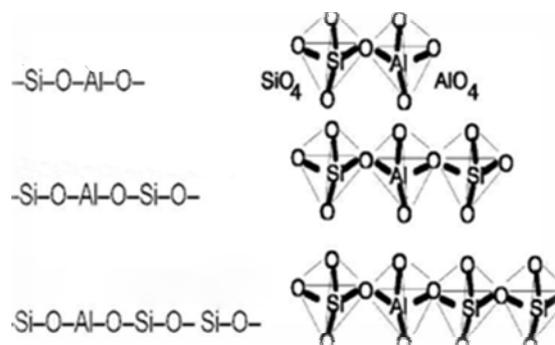


Рис. 1 – Структурная схема геополимеров

Структурные элементы силатов имеют форму тетраэдров, в основании которых лежат атомы кремния и алюминия, связанные с четырьмя атомами кислорода. Эти элементы способны образовывать двух-трехмерные структуры [3,13]. При синтезе атомы кремния и алюминия образуют прочные разветвленные цепи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$, благодаря которым геополимеры не уступают по физико-механическим свойствам горным породам.

Согласно Дж. Давидовицу, реакция получения геополимеров протекает в три стадии [3]:

- на первой стадии происходит растворение оксидов кремния и алюминия в щелочной среде - концентрированном растворе NaOH или KOH;
- на второй стадии происходит расщепление природных полимерных структур на мономеры;
- на третьей - схватывание и уплотнение в результате превращения мономеров в полимерные материалы.

Свойства и области применения геополимеров будут зависеть главным образом от их химической структуры и, более конкретно, от атомного соотношения кремния и алюминия.

Свойства геополимеров, их структура и области применения зависят от соотношения Si/Al [4]:

- Si/Al = 1 - материалы для изготовления кирпича, керамики и других огнестойких изделий;
- Si/Al = 2 - материалы для изготовления вяжущих, бетона с низким выделением углекислого газа при производстве, а также материалы для капсулирования ядовитых и токсичных отходов;

- Si/Al = 3 - материалы для изготовления оборудования для литейного производства, стекловолокна.

- Si/Al > 3 - материалы для изготовления герметизирующих покрытий.

- $20 < Si/Al < 35$ - материалы для изготовления огнестойких и стойких к воздействию высоких температур фиброматериалов.

Геополимеры также относятся к быстрозатвердевающим и быстрозатвердевающим материалам. Они проявляют очень высокую жесткость и химическую стабильность.

Благодаря легкой, энергоэффективной, экологичной обработке и отличным механическим свойствам, геополимеры являются быстро развивающимися материалами, которые можно использовать для целого ряда строительных материалов, огнестойких керамических материалов, композитов; они также обеспечивают матрицу, подходящую для стабилизации токсичных отходов [5]. Этот новый тип цемента можно использовать, особенно, при производстве сборного железобетона, поскольку при термической обработке он достигает величины прочности на сжатие 50 - 60 МПа в течение короткого периода [6]. Таким образом, можно сократить этапы формовки и хранения, следовательно, повысить производительность завода. Кроме того, эти материалы, которые очень хорошо прилипают к арматурной стали, имеют многоэтапную стабильность, огнестойкость и долговечность в агрессивных средах. Наконец, они могут быть конкурентоспособными по цене по сравнению с материалами из портландцемента [7].

Объекты и методы исследования

Объектом исследования является геополимерные бетоны на основе глинистого сырья месторождений РТ:

1. Жуковская глина, просеянная через сито размером 0,315мм, химический состав данной глины в соответствии ГОСТу 23789-79 представлен в таблице 1;

2. Ключищенская глина, просеянная через сито размером 0,315мм, химический состав данной глины в соответствии ГОСТу 23789-79 представлен в таблице 1;

3. Каолин, просеянный через сито размером 0,315мм, химический состав данной глины в соответствии ГОСТу 23789-79 представлен в таблице 1;

4. Стекло натриевое жидкое, химический состав в соответствии ГОСТу-13078-81 представлен в таблице 1. Содержание воды в жидком стекле составило 68,4%;

5. Щелочь натриевая (сухая) ГОСТ-4328-77;

6. Песок природный ГОСТ 8736-93, просеянный через сито размером 0,315мм.

На основе исследования мексиканских ученых [8-11], а так же исследования Д.Давидовица [12] и учитывая их опыт, была проведена работы по получению геополимерных масс на основе полиминеральных глиен РТ.

Таблица 1 – Химический состав

Оксиды, %	Жуков. глина	Ключищенск. глина	Каолин	Стекло натриевое жидкое
SiO ₂ , %	36	67,73	44,44	23,93
Al ₂ O ₃ , %	12,93	11,52	39,02	--
Na ₂ O, %	0,25	0,90	1,61	7,69
K ₂ O, %	2,14	2,35	1,57	--
CaO, %	33,94	5,34	0,76	--
MgO, %	1,70	1,57	0,83	--
TiO ₂ , %	0,63	0,63	0,33	--
Fe ₂ O ₃ , %	4,04	5,33	0,75	--

Согласно теории Д.Давидовица и литературных данных о полиморфных переходах Al₂O₃ и SiO₂ для обработки глинистого сырья нами была взята температура 750°C. В качестве второй температуры обжига полиминеральных глиен приняли температуру 950°C для изучения возможности приготовления геополимеров из боя кирпича получаемого в результате его производства.

В приготовлении геополимерного бетона в качестве связующего материала использовали геополимерную пасту. В зависимости от химического состава глины мы брали компоненты смеси в разных мольных соотношения, так как SiO₂ и Al₂O₃ являются непосредственными участниками при образовании полимерной структуры материала. По методике исследований [12,8-11], для получения геополимерной пасты брали глины, которые затворяли с определенным количеством жидкого стекла и раствором гидроксида натрия. Используемое для исследований жидкое стекло характеризовалось модулем ≈3,6. В изделиях, из цемента приготовленных с использованием жидкого стекла с таким модулем, преобладают аморфные фазы, а с более низким модулем ясно выражена кристаллическая структура. Добавление в жидкое стекло раствора гидроксида натрия способствовало понижению его модуля и вязкости, в результате компоненты смеси не только легче перемешивались и повышалась удобоукладываемость, но и увеличилась их смачиваемость.

Образцы геополимерного бетона изготавливали путем механического смешивания. Материал наполнителя (кварцевый песок) перемешивали со свежизготовленной геополимерной пастой в течение 3 минут. Выбором такого соотношения являлась цель добиться оптимального значения структуры геополимера и его прочности.

Смесь геополимерного бетона укладывали в формы, плотно закрывали пленкой и после затвердевания определяли динамику изменения их прочности в течение месяца.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На первом этапе работы были подготовлены компоненты смеси, выбранные для составов геополлимерной пасты, глины подвергались термической обработке. В результате физико-химических процессов произошедших во время термической обработки, их количественный химический состав изменился, вследствие чего он был пересчитан с учетом П.П.П.. Количественный химический состав термически обработанного глинистого сырья представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Количественный химический состав обожженных глин с учетом ухода П.П.П.

Оксид, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Ключищенск. глина, 750 ⁰ С	68	11,56	0,95	1,55	3,23	2	0,63	0,48
Жуковская глина, 750 ⁰ С	39,3	14,12	0,27	1,85	33,94	2,33	0,68	4,41
Каолин, 750 ⁰ С	49,8	43,71	1,80	0,89	0,86	1,76	0,33	0,84
Ключищенск. глина, 950 ⁰ С	73,8	12,55	0,90	1,70	3,52	2,18	0,68	4,57
Жуковская глина, 950 ⁰ С	46,9	16,86	0,32	2,21	24,9	2,78	0,82	5,26

Приготовление составов осуществлялось исходя из оксидных соотношений отраженных в статьях [8-11], и были подобраны с учетом химического состава глин: SiO₂/Al₂O₃ = 2,97; Na₂O/SiO₂ = 0,34; Na₂O/Al₂O₃ = 1,03; H₂O/Na₂O = 13,0 [37-40]. Соотношение геополлимерной пасты и наполнителя брали разное 1:1;1:2;1:3.

Приготовленные составы геополлимерных масс были выдержаны при нормальных условиях в силиконовых формах герметично закрытых пленкой. Спустя 7 дней было обнаружено, что составы с Каолином, обожженным при 750⁰С, Ключищенской и Жуковской глиной обожженными при 950⁰С не застыли, в тоже время составы с Ключищенской и Жуковской глиной обожженной при 750⁰С затвердели. Указанные, незастывшие образцы также не затвердели спустя 28 дней. Поэтому было принято решение отказаться от исследований геополлимерного бетона с глинами, обожженными при температуре 950⁰С.

Поверхность затвердевших образцов, была «мыльная», данное явление можно объяснить выходом избытка щелочи на поверхность материала. Поэтому был осуществлен пересчет мольного соотношения компонентов с получением следующих соотношений оксидного состава геополлимерного бетона: SiO₂/Al₂O₃ = 2.79, Na₂O/SiO₂ = 0.14, Na₂O/Al₂O₃ = 0.40, H₂O/Na₂O = 2.66. Соотношение геополлимер-

ной пасты и наполнителя (кварцевого песка) взяли 1:(1-2). Через семь дней твердения образец геополлимерного бетона, в состав которого входил метакаолин не затвердел. В отличие остальных образцов геополлимерного бетона, геополлимер в составе которого вошла Жуковская глина при соотношении с наполнителем 1:1 имел внешне хорошее однородное распределение частиц наполнителя в смеси. Образцы данного состава были подвергнуты испытанию на водостойкость в течение 14 дней, сохранили свой внешний вид и не разрушились. Образец геополлимерного бетона, в смесь которого входила Жуковская глина с соотношением геополлимерной пасты и наполнителя 1:2 так же не разрушился в воде и сохранил свой внешний вид, но распределение частиц наполнителя в образце было не равномерное. Образцы, в составе которых была Ключищенская глина, хорошо застыли. Но после 14 дней испытаний в воде начали крошиться, возможно это произошло из-за небольшого количества оксида алюминия в составе данной глине. На поверхности всех застывших образцов не наблюдалось выхода щелочи, поэтому мы решили ограничиться данным модулем жидкого стекла и проверить полученные образцы на прочность при сжатии.

На втором этапе работы были проведены физико-механические испытания лучших образцов на соответствие ГОСТу 10180-2011, результаты которых показаны на графике зависимости роста прочности геополлимерного бетона от времени (рисунок 2).

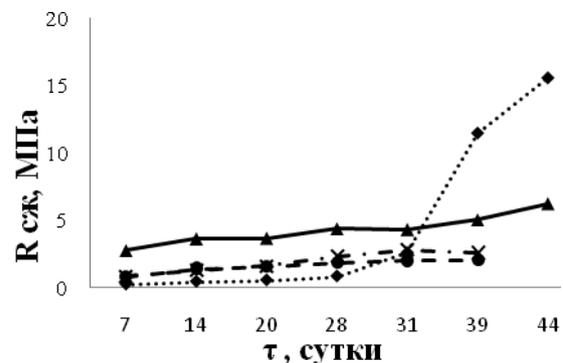


Рис. 2 – График набора прочности геополлимерных бетонов на основе Ключищенской глины с заполнителем (КГП/заполнитель) и Жуковской глины с заполнителем (ЖГП/заполнитель)

Из графика видно что наибольшую прочность в течении 44 дней набрал образец геополлимерного бетона в состав которого входила Ключищенская глина в соотношении геополлимерной пасты с наполнителем 1:1.

Второе место по прочности занимает образец в составе с Жуковской глиной и соотношением пасты с наполнителем 1:1. Этот образец уже на ранней стадии твердения набрал самую большую прочность.

На третьем этапе работы образцы геополлимерного бетона показавшие лучшие результаты прошли испытание на водопоглощение. Это образцы бетона в состав геополлимерной пасты, которых

входили Жуковская и Ключищенская глины, соотношение к наполнителю составляло 1:1.

Сравнив процентное содержание водопоглощения образцов геополимерного бетона можно сделать вывод, что пористость в образцах в составе с Ключищенской глиной ($w=0,86\%$) меньше чем у образцов, в состав которых входила Жуковская глина ($w=2,13\%$). Значения водопоглощения полученных геополимерных масс косвенно обуславливают меньшую пористость геополимера на основе Ключищенской глины и как следствие лучшую морозостойкость

Выводы и предложения по работе

В результате проведенной работы были подготовлены компоненты и подобраны оптимальные составы геополимерных смесей с использованием глинистого сырья месторождением РТ. Было установлено, что образцы геополимерного бетона в составе с Ключищенской и Жуковской глинами обожженные при 750°C в соотношении геополимерной пасты и наполнителя 1:1 обладают наилучшими характеристиками.

Образцы геополимерного бетона в составе с Ключищенской, Жуковской глинами обожженные при 950°C , не затвердели и были исключены из дальнейшего исследования. С учетом литературных данных, возможно, это связано с полиморфным превращением оксидов кремния и алюминия, которые при этой температуре не соответствуют структуре необходимой нам для получения геополимеров. В свою очередь метаксаолин полученный в результате обжига Каолина при 750°C так же не дал положительных результатов, несмотря на то что в исследованиях мексиканских ученых он является одним из основных компонентов геополимерной смеси, и полученный бетон на основе метаксаолина обладает хорошими прочностными характеристиками.

Образец геополимерного бетона в составе с Ключищенской глиной набрал прочность 15,58 МПа в течение 44 дней при нормальных условиях твердения. Образцы с наилучшими составами при испытании на водопоглощение спустя 48 часов показали малое процентное содержание воды в образцах по их массе. Возможно, это связано с их малой пористостью, которая образовалась в результате выделения газов при механическом смешении всех компонентов смеси.

Сравнивая геополимерные бетоны с бетонами на основе портландцементов можно сделать заключения о том, что прочность образцы так же набирают с течением времени в присутствии влаги. В соответствии с полученной прочностью геополимерный бетон на основе Ключищенской глины примерно имеет марку М100 (В7.5) – что можно отнести к типу легких бетонов, в связи с этим их можно использовать в основном на подготовительных этапах, предшествующих заливке фундамента или монолитных плит. Бетон М100 служит для бетонной подготовки перед арматурными работами. Также бетон М100 применим при строительстве дорог,

например, используется как основа при установке бордюров. Бетон М150 (В12.5) – который является разновидностью легких (тоших) бетонов. Его возможно применить для устройства пешеходных и садовых дорожек, в качестве подушки для бордюров. Используют бетон М150 для фундаментов под малые сооружения.

Применение геополимеров в качестве вяжущего вещества в бетонах позволит частично, а в будущем и полностью отказаться от цемента, тем самым сокращая отходы промышленности[9]. В целом возможная экономическая и экологическая целесообразность применения геополимеров служат хорошим стимулом для их исследования и полноценного промышленного внедрения.

Литература

1. Davidovits Joseph The Pyramids: An Enigma Solved. — New York: Dorset Press, 1988.
2. Глуховский В.Д., Пахомов В.а. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев: «Будивельник», 1978.– 184 с
3. Davidovits, J. Soft Mineralurgy and Geopolymers. In proceeding of Geopolymer 88 International Conference, the Université de Technologie, Compiègne, France. 1988. – pp. 49-56.
4. Davidovits J. Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology// Proc. Int. Conf. “Geopolymer”. France,1999.
5. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer, Ce-ramics International, Vol. 37, 2011, pp 533-541.
6. Palomo A., Fernandez-Jimenez A., Lopez-Hombrados C., Lleyda J.L. Precast elements made of alkali-activated fly ash con-crete. Eighth CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Suppl. Pap. (2004) 530– 545 Las Vegas, (U.S.A).
7. Miranda J.M., Fernandez-Jimenez A., Gonzalez J.A., Palomo A. Corrosion resistance in activated fly ash mortars. Ce-ment and Concrete Research, Vol. 35, 2005, 1210– 1217
8. Kumar M.P., Monteiro J.M. Concrete: Microstructure, Properties and Materials. 3rd ed. N.Y.: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2006.
9. Lecomte I., Henrist C., Liegeois M. et al. (Micro)-Structural Comparison between Geopolymers, Alkali-Activated Slag Cement and Portland Cement // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 3789–3797.
10. Powers T.C. Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste // J. Am. Ceram. Soc. 1958. V. 61. P. 1–5.
11. Taylor H.F.W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Geopolymers // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 464–467
12. J. Davidovits, “Properties of geopolymer cements” Alkali Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, pp. 131–149 (1994).
13. Чекмарев А.С., Сео Д.К., Скорина Т.В., Чекмарева Г.Д. Получение геополимерных материалов с применением природных компонентов. Казань: «Вестник Казанского технологического университета», 2012.
14. Панина А.А., А.В. Корнилов, Лыгина Т.З., Пермяков Е.Н. Бетоны на основе портландцемента с механоактивированными минеральными наполнителями//Вестник Казан. технол. ун-та. 2013.