

СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД

Ерошкина Н.А.¹, Коровкин М.О.¹, Полубаров Е.Н.¹

¹ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза, Россия (440028, Пенза, ул. Германа Титова, 28), e-mail: n_eroshkina@mail.ru

Приводятся результаты исследования влияния параметров геополимерного вяжущего на сырьевой базе отходов добычи и переработки магматических горных пород на свойства строительного раствора, изготовленного с применением этого вяжущего. Исследования проводились на вяжущих, изготовленных на основе 3 горных пород – гранита, габбро-диабазы и базальта, которые измельчались до удельной поверхности 350...380 м²/кг. В качестве модифицирующей добавки в вяжущее вводился доменный гранулированный шлак. Для активации твердения геополимерного вяжущего применялся комплексный активатор на основе раствора силиката и гидроксида натрия. Установлено, что влияние параметров состава вяжущих на консистенцию смеси, прочность и усадку зависит от вида горной породы, из которой изготовлено вяжущее. Наибольшее влияние на свойства вяжущего оказывает содержание щелочи в активаторе.

Ключевые слова: геополимерное вяжущее, магматические горные породы, шлак, отходы производства, консистенция, прочность, усадка.

PROPERTIES OF GEOPOLYMER BINDERS BASED ON MAGMATIC ROCKS

Eroshkina N.A.¹, Korovkin M.O.¹, Polubarov E.N.¹

¹Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia (440028, Penza, 28, German Titov St.), e-mail: n_eroshkina@mail.ru

The paper presents the results studies on the influence of composition of geopolymer binder based on raw materials from waste of extraction and processing of magmatic rocks on the properties mortar received with using of this binder. For production of binders were used the three type of magmatic rocks – granite, gabbro-diabase and basalt, which were ground to a specific surface of 350 ... 380 m²/kg. Ground granulated blast furnace slag was used as modifier additive of geopolymer binder. For activation of hardening process was used complex alkali activator consisting of sodium hydroxide and an alkaline silicate. It was established that influence of composition parameters of binder on the consistency of a mixture, strength and shrinkage depends of magmatic rocks that used for production of binder. The greatest influence on the properties of the binder has the alkali content in the activator.

Keywords: geopolymer binder, concrete, magmatic rocks, blast furnace slag, wastes of production, consistency of a mixture, strength and shrinkage.

Безобжиговые вяжущие щелочной активации на сегодняшний день – единственная развивающаяся альтернатива портландцемента. Изучение этих вяжущих началось еще в тридцатые годы прошлого века, однако их системные исследования, обеспечившие опытно-промышленное производство, были выполнены только в 1950-70-е годы В.Д. Глуховским [1] и его последователями.

В девяностые годы прошлого века и начале этого века В.И. Калашниковым и его сотрудниками были получены малощелочные минерально-шлаковые вяжущие, в состав которых, кроме гранулированного шлака, могло входить до 40 % осадочных горных пород: глины [5], карбонатных [6] и других пород [4]. Развитие этого направления позволило создать новые разновидности вяжущих – геотлаковые и геосинтетические [4].

Зарубежными исследователями ведутся работы по совершенствованию вяжущих щелочной активации на основе концепции геополимеров [8], которые разработал французский исследователь J. Davidovits [7]. Для получения геополимеров используются алюмосиликатные материалы природного и искусственного происхождения: шлаки, золы ТЭС, термически обработанные каолины, полевошпатные и другие горные породы.

Исследованиями [2, 3] было установлено, что магматические горные породы, измельченные до удельной поверхности более $200 \text{ м}^2/\text{кг}$, при щелочной активации проявляют вяжущие свойства, однако такие вяжущие характеризуются низкой водостойкостью. Введение в состав этих вяжущих не менее 8...10 % доменного гранулированного шлака позволяет получить водостойкий материал. С учетом того, что магматические горные породы при щелочной активации способны самостоятельно твердеть, эти материалы обозначаются термином «минерально-щелочные вяжущие» [2, 3].

В процессе добычи и переработки рудных и нерудных полезных ископаемых накопились огромные объемы алюмосиликатных магматических горных пород различной дисперсности. Использование этих промышленных отходов в производстве строительных материалов позволит решить экологические проблемы, связанные с их хранением, а также проблему производства строительных материалов по малоэнергоемкой технологии на основе дешевого сырья.

Механизм твердения геополимерного минерально-щелочного вяжущего и влияние на его свойства различных факторов до конца не изучены. Сравнительные исследования этих вяжущих, полученных с применением различных горных пород, могут дать новые сведения о механизме их твердения.

Для проведения этих исследований были использованы 3 горные породы: гранит, габбро-диабаз, базальт, а в качестве модифицирующей добавки – гранулированный доменный шлак, измельченные до удельной поверхности $350...380 \text{ м}^2/\text{кг}$. В качестве активатора твердения применялся раствор на основе силиката натрия, в который дополнительно вводился гидроксид натрия.

Для исследования влияния состава геополимерного вяжущего использовался четырехфакторный трехуровневый план эксперимента. В качестве варьируемых факторов исследовались четыре параметра состава вяжущего: соотношение горной породы и шлака (П/Ш), расход комплексного активатора (А), дозировка NaOH (Щ) и отношение вяжущего к активирующему раствору (В/Р). Эти факторы варьировались в интервалах, соответственно: 2...4; 8...13 %; 2...4 % и 2...4. Исследования проводились на растворе с соотношением вяжущее: песок, равным 1:1. В эксперименте определялись следующие свойства геополимерного раствора:

- консистенция растворной смеси, которая характеризовалась расплывом на встряхивающем столике (R_k), по методике ГОСТ 310.4-81;
- прочность при сжатии после твердения в нормальных условиях в течение 28 суток (R_{28});
- прочность при сжатии после тепловлажностной обработки ($R_{ТВО}$) по режиму: 3 часа подъем температуры и изотермическая выдержка при температуре 80 °С в течение 6 часов;
- усадка через 1, 3 и 28 суток твердения в нормальных условиях, которая измерялась с помощью компаратора оптического типа ИЗВ-2;
- водостойкость при насыщении в воде в течение 2 месяцев, которая характеризовалась коэффициентом размягчения (K_p).

После реализации плана эксперимента для вяжущих была проведена статистическая обработка результатов и найдены коэффициенты уравнения полиноминого вида. Графическая интерпретация полученных уравнений приводится на рисунке 1-3.

Сопоставляя значения расплыва растворных смесей вяжущих, приготовленных на различных горных породах, можно отметить, что влияние исследованных факторов на это свойство для изучаемых горных пород существенно различается. Для вяжущего на габбро-диабазе (рис. 1а-в) основными факторами, определяющими расплыв смеси, являются соотношение горной породы и шлака, а также расход щелочи. Влияние последнего фактора возрастает при увеличении доли габбро-диабазы в вяжущем и сокращении расхода активизирующего раствора.

Влияние исследованных факторов на консистенцию раствора, приготовленного на вяжущем, полученном с применением гранита, имеет более сложный характер (рис. 1г-е), по сравнению с вяжущим на габбро-диабазе. Для этого вяжущего большое значение имеет взаимодействие факторов, в частности П/В, с остальными факторами, а также расхода активатора А с отношением вяжущего к активизирующему раствору В/Р. Наибольшее влияние на консистенцию раствора, приготовленного с применением базальта (рис. 1ж-и), оказывают дозировка NaOH и расход активизирующего раствора.

Увеличение расхода щелочи снижает удобоукладываемость всех смесей. Степень влияния этого фактора на консистенцию возрастает в ряду гранит – габбро-диабаз – базальт, что можно объяснить возрастанием в этом ряду скорости образования коагуляционной структуры за счет растворения в щелочном растворе наиболее реакционно-активных минералов.

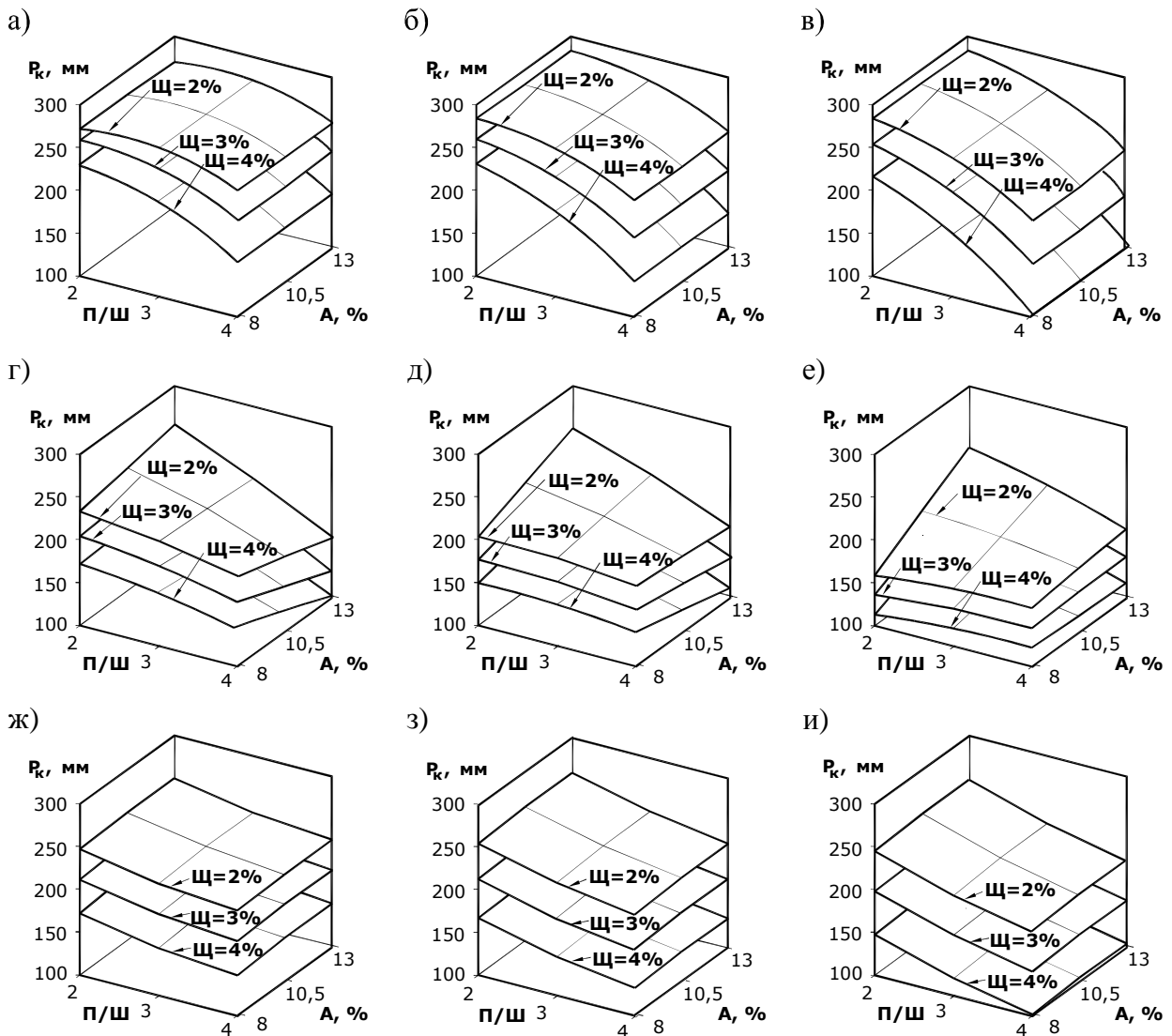


Рис. 1. Влияние соотношения горной породы и шлака в вяжущем П/Ш, расхода активатора A и щелочи Щ на расплывы растворных смесей, приготовленных на основе габбро-диабазы (а, б, в), гранита (г, д, е) и базальта (ж, з, и), при отношении вяжущего к активирующему раствору, равном 4 (а, г, ж), 3 (б, д, з) и 2 (в, е, и)

Прочность вяжущих, твердевших в нормальных условиях (рис. 2), снижается приблизительно в 1,5...1,7 раза при увеличении отношения горной породы к шлаку с 2 до 4. Это характеризует исследованные горные породы, традиционно относящиеся к инертным материалам, как менее активные, по сравнению со шлаком, но все же реакционно-активные компоненты минерально-щелочных вяжущих. Влияние расхода щелочи на прочность возрастает при уменьшении расхода комплексного активатора для вяжущих на габбро-диабазе и граните.

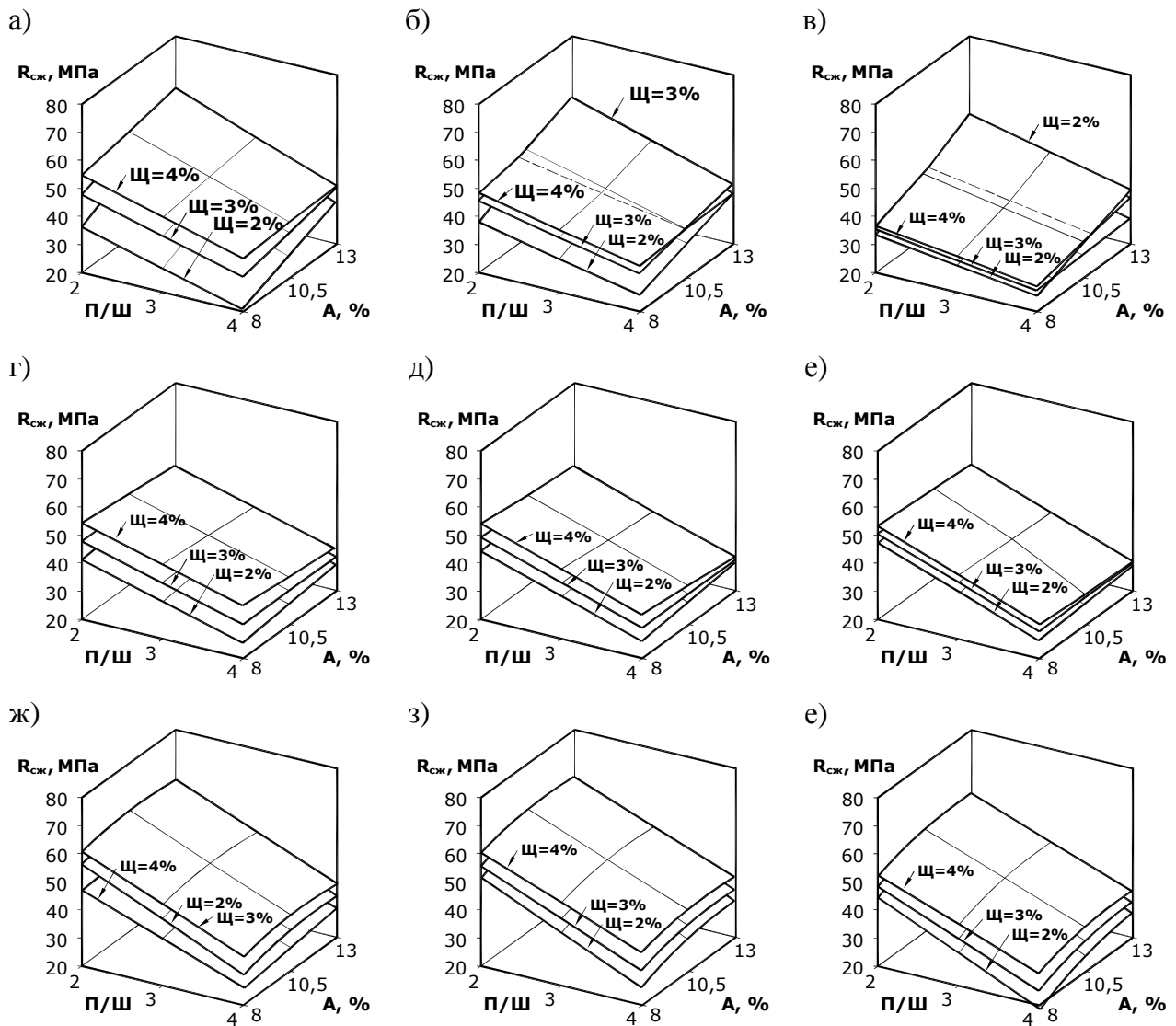


Рис. 2. Влияние состава геополимерного вяжущего на прочность через 28 суток твердения в нормальных условиях (обозначения по рис. 1)

Прочность вяжущих после тепловлажностной обработки (рис. 3) в среднем на 30...35 % выше, чем после твердения в нормальных условиях. Наибольший прирост прочности отмечен для вяжущего на основе базальта, причем самое значительное повышение прочности в сравнении с вяжущими, твердевшими в нормальных условиях, наблюдается в составах с более высоким содержанием этой горной породы.

Уменьшение доли шлака в вяжущем, твердевшем при повышенной температуре, также приводит к снижению прочностных показателей приблизительно в 1,4...1,55 раза, что несколько ниже, чем у составов, твердевших в нормальных условиях.

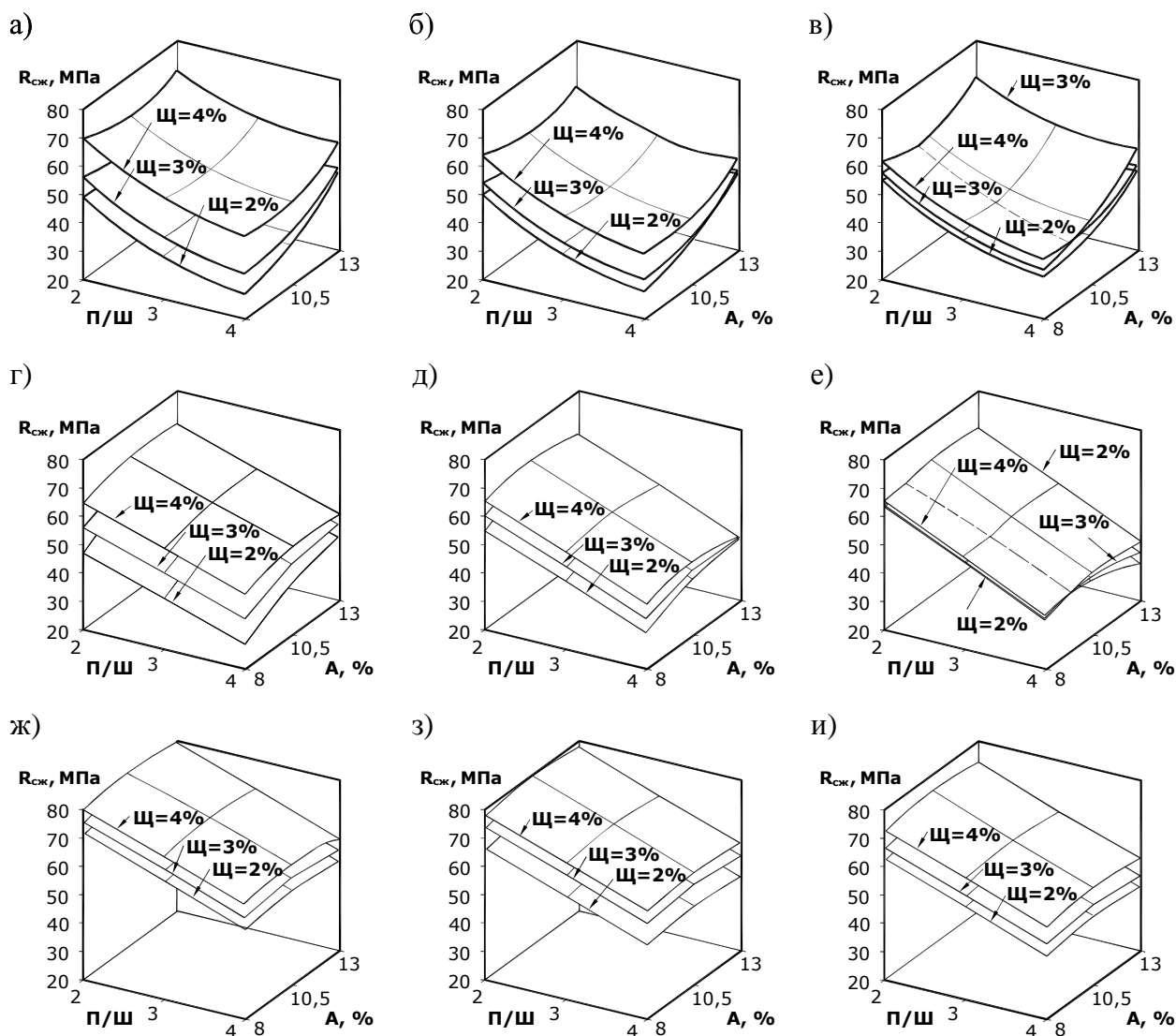


Рис. 3. Влияние состава геополимерного вяжущего на прочность после тепловой обработки (обозначения по рис. 1)

Анализ зависимостей прочностных характеристик вяжущих, твердевших в нормальных условиях и при тепловлажностной обработке, от исследованных факторов показывает, что эти закономерности в целом имеют сходный характер. Несмотря на ряд различий этих зависимостей, которые объясняются разной реакционной активностью измельченных горных пород по отношению к комплексному щелочному активатору, полученные вяжущие можно отнести к такому типу вяжущих веществ, твердение которых следует рассматривать с позиции теории структурообразования геополимеров. В соответствии с этой теорией [7], твердение активированных щелочами вяжущих происходит в два этапа:

- на первом этапе растворяется алюмосиликатное сырье в высококонцентрированном щелочном растворе и расщепляются соединения Si и Al на мономерные структуры;

- на втором этапе мономерные соединения образуют двух- и трехмерные полимерные структуры, свойства которых зависят от соотношения атомов алюминия и кремния.

Щелочная активация исследованных магматических горных пород алюмосиликатного состава с добавкой 20...30 % шлака позволяет получить гидравлическое вяжущее с длительной водостойкостью – среднее значение K_p для большинства составов вяжущих выше 1.

Важной характеристикой исследованных вяжущих является усадка. Для ее измерения использовалась методика, позволяющая определять аутогенную усадку в процессе твердения в нормальных условиях. Определение этой характеристики вяжущего показало, что некоторые составы уже через 1 сутки твердения имели усадку 4...5 мм/м. Несмотря на высокие значения усадки, прочность этих составов практически не отличалась от прочности вяжущих с низкими значениями усадки в начальные сроки твердения. Это связано с тем, что в первые сутки твердения вяжущее в значительной степени сохраняет пластические свойства и усадка не приводит к образованию трещин. Кроме того, в составах с высокими значениями усадки развитие этих деформаций в более поздние сроки значительно замедляется – прирост через 28 суток составляет всего 20...30 %.

Анализ данных определения усадки показывает, что усадка через 28 суток в значительно большей степени, чем консистенция и прочность, зависит от вида горной породы. В частности, при минимальном расходе активирующего раствора значения усадки для вяжущих на основе габбро-диабазы и базальта могут различаться в 2 и более раза.

Повышение дозировки щелочи почти во всех составах ведет к снижению усадочных деформаций, а расход комплексного активатора практически не оказывает влияния на это свойство вяжущего.

Геополимерные вяжущие характеризуются более высокими значениями усадки, чем портландцемент. Это необходимо учитывать при выборе рациональных областей использования полученных вяжущих.

Выводы

Исследования геополимерных вяжущих, полученных на основе смеси измельченных магматической горной породы и гранулированного шлака, для твердения которой использовался комплексный щелочной активатор, показали, что прочность этих вяжущих в зависимости от их состава может находиться в интервале 20...80 МПа, что вполне достаточно для получения большинства строительных материалов на основе традиционных гидравлических вяжущих. В связи с этим геополимерные вяжущие, изготавливаемые на основе отходов добычи и переработки рудных и нерудных полезных ископаемых алюмосиликатного состава, можно рассматривать как энерго- и ресурсосберегающую альтернативу портландцемента.

Свойства полученных вяжущих зависят от многих факторов, в связи с этим математические модели, описывающие свойства материалов, могут быть использованы для многопараметрической оптимизации состава вяжущего.

Список литературы

1. Глуховский В. Д. Шлакощелочные вяжущие и бетоны. – Киев: Будивельник, 1978. – 280 с.
2. Ерошкина Н. А. Влияние дисперсности компонентов минерально-щелочных вяжущих на их прочностные свойства / Н.А. Ерошкина, А.П. Соломатин, М.О. Коровкин, А.А. Краснощеков // Сырьевые ресурсы регионов и производство на их основе строительных материалов: сб. ст. Всерос. науч.-техн. конф. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2008. – С. 20–23.
3. Ерошкина Н. А. Исследование вяжущих, полученных при щелочной активизации магматических горных пород / Н. А. Ерошкина // Строительство и реконструкция. – 2011. - №1 (33). – С. 61–64.
4. Калашников, В. И. Новые геополимерные материалы из горных пород, активизированные малыми добавками шлака и щелочей / В.И. Калашников [и др.] // Современное состояние и перспективы развития строительных материаловедения: материалы VIII Акад. чтений. – Самара: Изд-во СамГАСУ, 2004. – С. 205-210.
5. Калашников В. И. Прессованные глиношлаковые композиции на основе механогидрохимической активации шлаков / В. И. Калашников [и др.] // Материалы XXVIII науч.-техн. конф. Пензенского ГАСИ. – Пенза: Изд-во ПГАСИ, 1995. – С. 52.
6. Калашников В. И. Шлакокарбонатные прессованные композиты / В. И. Калашников [и др.] // Материалы XXIX научно-технической конференции Пензенского ГАСИ. – Пенза: Изд-во ПГАСИ, 1997. – С. 54.
7. Davidovits J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs // Geopolymer 2002 Conference, October 28-29. – Melbourne, Australia, 2002.
8. Duxson P. Designing precursors for geopolymer cements / P. Duxson, J. L. Provis // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. - №91 (12). – P. 3864–3869.

Рецензенты:

Логанина В.И., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Управление качеством и технологии строительного производства» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза;

Кошев А.Н., д.х.н., профессор кафедры «Информационно-вычислительные системы» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза.