
СТРУКТУРНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ГЕОПОЛИМЕРИ НА БАЗА ЕСТЕСТВЕН ЗЕОЛИТ И НАТРИЕВ СИЛИКАТ СЛЕД ТЕРМИЧНО ТРЕТИРАНЕ ДО 1000 °С

А. Николов¹, И. Ростовски²

Ключови думи: геополимер, зеолит, алкално активирани, натриев силикат

Научна област: строителни материали

РЕЗЮМЕ

Един от основните недостатъци на традиционните органични полимери е тяхната относително ниска топло- и огнеустойчивост. Именно това е първоначалният мотив за създаването на полимерните материали на минерална основа, към които се причисляват и геополимерите – устойчивост на високи температури. Изследвана е микроструктурата и нейните промени при термично третиране при геополимери на база естествен зеолит, активирани с колоиден воден разтвор на натриев силикат с различно отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Използвани са преки физични методи за характеризирани – рентгенофазов анализ, диференциално термичен и гравиметричен анализ, живачна порозиметрия и газова адсорбция (БЕТ).

1. Въведение

Няма да е пресилено да се каже, че през последното десетилетие изследванията в областта на геополимерите бележат трайна и нарастваща почти експоненциално тенденция. Те се характеризират с повишена сулфато- и огнеустойчивост в сравнение с циментовите композити, което им позволява да бъдат използвани за защитни покрития при подобен тип въздействие. За получаването им геополимерите не се нуждаят от изпичане, за разлика от цимента, което намалява с 1,5 до 2 пъти консумирането на енергия [1]. Основната причина за поведението на циментовите композити при високи температури е нестабилността на хидратните продукти, която се изразява в намаляване

¹ Александър Николов, инж. докторант, кат. „Строителни материали и изолации”, УАСГ, бул. „Христо Смирненски“ 1, 1046 София, e-mail: y8sashko@yahoo.com

² Иван Ростовски, доц. д-р инж., кат. „Строителни материали и изолации”, УАСГ, бул. „Христо Смирненски“ 1, 1046 София, e-mail: i_rostovsky@abv.bg

на водното съдържание респ. увеличаване на порьозността, разлагане на отделни фази или преминаването им в безводно кристално състояние. Поведението при високи температури допълнително се усложнява при внасянето на добавъчни материали в системата. Като най-опасна фаза се смята калциевият хидроксид (портландит), който по време на нагряване от 500 – 550 °С се превръща в калциев оксид. След охлаждане оксидът рехидратира, променяйки значително обема си, което води до почти напълно разрушаване на матрицата. Затова остатъчната якост при портландциментовите композиции след нагряване до 500 – 550 °С е между 30 и 60%. А при 800 – 1000 °С е едва 10 – 20% [2].

Геополимерите (ГП) не съдържат висококалциеви фази като калциев хидроксид. При нагряване при тях протичат процеси на рекристализация в анхидритни алумосиликати. В зависимост от състава се наблюдава аморфизация или кристализация на стабилни анхидритни фази като нефелин, албит, кристобалит [1]. Това води до образуването на квазикерамична структура с отлични свойства и дори повишени механични показатели.

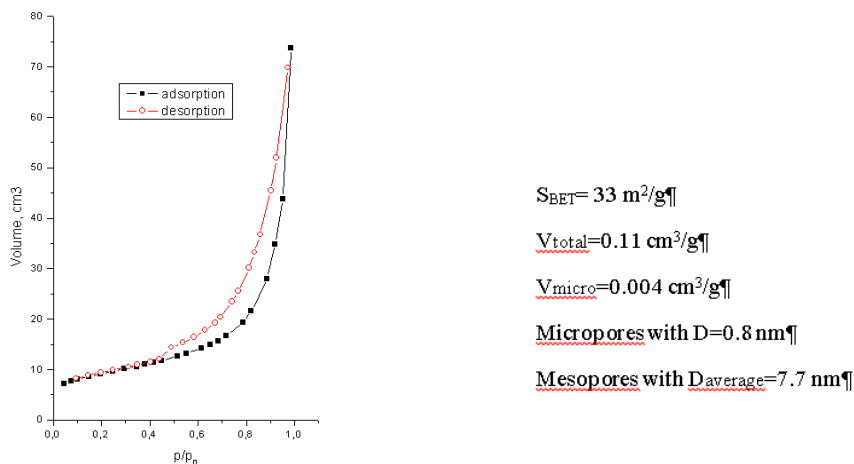
2. Материали и състави

Алумосиликатният компонент в състава на изследваните геополимери е естествен зеолит от находището в с. Бели пласт, т.е. практически чист клиноптилолит. Химичният състав на зеолита е показан в табл. 1.

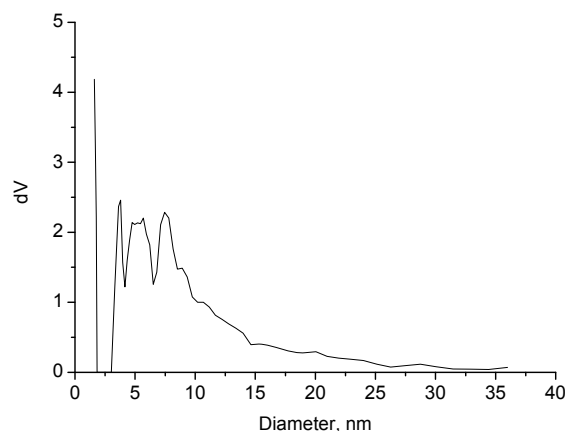
Таблица 1. Химичен състав на естествен зеолит от находището с. Бели Пласт

Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	3H	Влага
9,68	6,73	0,74	2,79	2,90	0,03	0,29	62,74	0,12	13,47	5,00

Определянето на специфичната повърхнина на зеолита е извършено в лаборатория на основата на БЕТ метода, чрез нискотемпературна адсорбция (77,4К) на експресна апаратура ЕАОП (фиг. 1). Получената стойност е 33 m²/g. Специфичната плътност на зеолита е 2,12 g/cm³, а молекулната маса е 2674 [2].



Фиг. 1. Изотерма на азотна адсорбция и данни, получени по БЕТ метода на използвания естествен зеолит



Фиг. 2. Разпределение на порите по размери на база DFT теория

В качеството си на активатор са използвани три вида натриев силикат, т.нар. „водно“ стъкло. Първият вид (WG2) е с моларно съотношение (т.нар. модул) $MR=SiO_2/Na_2O=2,06$, вторият вид (WG3) е с модул 2,98 и третият WG235 е с модул 2,35. С увеличаване на модула на натриевия силикат намалява неговата алкалност.

Изготвени са 3 серии геополимерни пасти с различен модул на водното стъкло – с WG2, WG3, WG235 и отношение вода/сухо вещество = 0,45. Високата специфична повърхнина обуславя голяма водопотребност на материала, което води до проблеми с обработваемостта и нуждата от по-високо водосвързващо отношение. Пробните тела отлежават в лабораторни условия, покрити с полиетилен. Декофрирани са на 14-ия ден, като до 28-ия са поставени отново в полиетиленови пликкове. След 28-ия ден пробите са извадени и приготвени за физикохимични изследвания.

3. Резултати

3.1. Живачна порозиметрия

На 90-ия ден след формуването част от пробните тела са изсушени в сушилен шкаф при температура 105 °C, след което парчета от тези проби (WG2 и WG3) са изследвани чрез живачна порозиметрия. Резултатите показват, че ГП, активирани с водно стъкло с модул 2, се характеризират с по-нисък относителен обем на порите, в сравнение с ГП, активирани с водно стъкло модул 3 (табл. 2). Това съответства на измерената обемна плътност на двата вида образци – WG2 са с по-плътна структура.

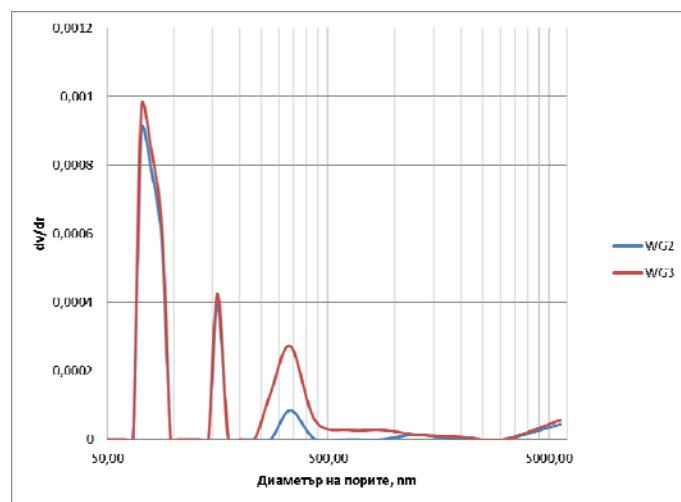
Таблица 2. Относителен обем на порите на геополимерни пасти

Геополимерен замес	Отн. обем на порите, cm^3/g
WG2	0,202
WG3	0,299

Ако погледнем разпределението на порите по размери, се забелязва, че WG2 имат по-малко пори, освен единствено порите с размери 50 – 100 nm, които са повече при WG2, отколкото при WG3 (фиг. 3). Голямата разлика в порите идва от порите в интервала 200 – 500 nm, които са значително повече при WG3 (фиг. 4).



Фиг. 3. Интегрална крива на разпределение на порите по размери

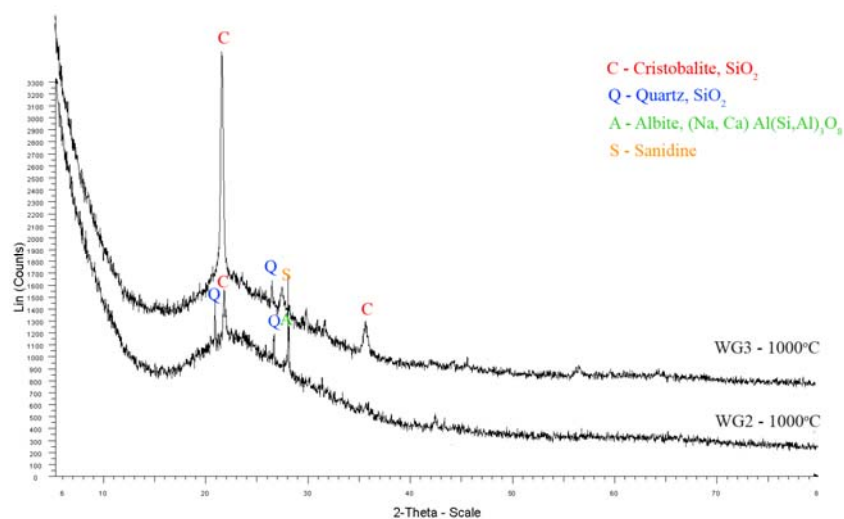


Фиг. 4. Диференциални криви на разпределение на порите по размери на геополимерни пасти

4.2. Промени в структурата при нагряване до 1000 °C

Част от образците (WG2 и WG3) са нагreti до 1000 °C, след което са охладени. Изследвана е структурата им чрез рентгенов фазов анализ (фиг. 5). Наблюдава се кристализация на крестобалит, в по-големи количества при пробите, активирани с натриев силикат модул 3. Преминаването в кристална структура е съпроводено с отделяне на енергия, което е засечено от ДТА анализа под формата на екзотермичен пик при температура 698 °C.

При употребата на натриев силикат с модул 2 кристализацията на крестобалит е значително по-ниска, т.е. с увеличаване на съдържанието на алкали се намалява тенденцията материалът да кристализира при високи температури. Въпреки че кристализацията води до преминаване в по-устойчива структура, не е ясно дали това преминаване не е съпроводено с обемни изменения, които да окажат вредно влияние върху целостта на материала.

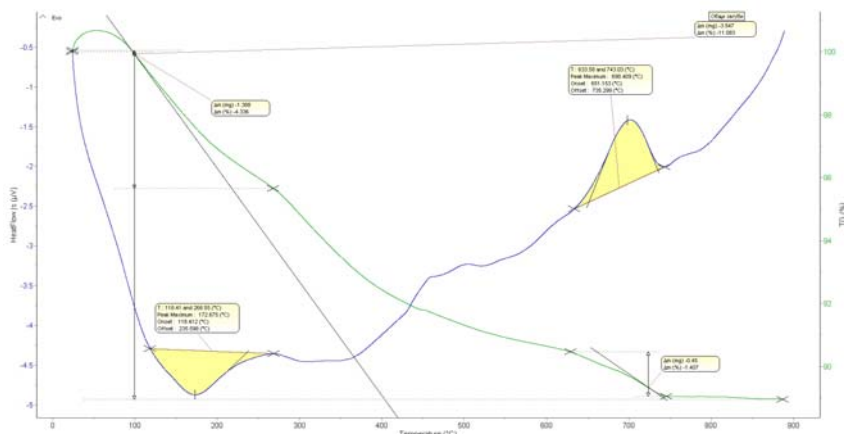


Фиг. 5. Прахова рентгенограма на геополимерни паста, нагreti до 1000 °C

4.3. Диференциално термичен и гравиметричен анализ (ДТА/ТГ)

Част от прахообразните проби, получени чрез стриване на втвърдена геополимерна паста (WG235), са изследвани посредством диференциално термичен и гравиметричен анализ, с нагряване до 1000 °C. Скоростта на нагряване е 20°/min.

Наблюдава се ендотермичен пик при 173 °C, отговарящ на изпарението на химически свързана вода (зеолитна вода) (фиг. 6). Той е съпроводен с 4,34% загуба на маса.



Фиг. 6. DTA/TG криви на геополимерна паста, активирана с натриев силикат

В интервала 651 ÷ 753 °C се наблюдава ясно изразен екзотермичен пик с максимум 698 °C, породен от кристализация на кристобалит. Преминаването на част от фазата в стабилна анхидритна форма е съпроводено с 1,41% загуба на маса в този интервал. При по-висока температура масата на материала се стабилизира. Общата загуба на маса е 11,08%.

5. Заключение

От направеното изследване могат да се направят следните изводи:

- Специфичната повърхнина на използвания естествен зеолит е $33 \text{ m}^2/\text{g}$, което обяснява голямата водопотребност на материала.
- С намаляване на модула на водоразтворимото стъкло плътността на получените геополимери нараства.
- Резултатите от рентгенофазовия анализ показват, че при нагряване до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ на втвърдени геополимерни пасти се наблюдава кристализация на кристобалит, като количеството му е по-голямо при пробите, активирани с водно стъкло модул 3.
- ДТА/ТГ анализът показва значителен екзотермичен пик с максимум $698 \text{ }^\circ\text{C}$, отговарящ на кристализацията на кристобалит. Тази трансформация в по-стабилна анхидритна фаза е съпроводен с $1,41\%$ загуба на маса, след което при по-високи температури загубата на маса се стабилизира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Provis J. L., van Deventer J. S. J. Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, 2009.
2. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, vols. 1 to 39 – Zeolites.

Постъпила: април 2015 г.

STRUCTURAL STUDY OF GEOPOLYMERS BASED ON NATURAL ZEOLITE AND SODIUM SILICATE AFTER THERMAL TREATMENT OF UP TO $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

A. Nikolov¹, I. Rostovsky²

Keywords: *geopolymers, zeolite, alkaline activation, sodium silicate*

Research area: *building materials*

ABSTRACT

One of main disadvantages of the traditional organic polymers is their relatively low thermal and fire resistance. This is the original motive for the creation of mineral based polymers, which include also geopolymers – the resistance to high temperatures. The microstructure and its changes after thermal treatment is studied for geopolymers based on natural zeolite and colloidal water solution of sodium silicate with different ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. The direct physical methods are used – X-ray analysis, DTA and TGA analysis, mercury porosimetry and nitrogenous adsorption (BET).

¹Aleksandar Nikolov, Eng, PhD student, Dept. “Building Materials and Insulations”, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: y8sashko@yahoo.com

² Ivan Rostovsky, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. “Building Materials and Insulations, UACEG, 1 H. Smirnenski Blvd., Sofia 1046, e-mail: i_rostovsky@abv.bg