

DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-38-43

*Кожухова Н.И., кандидат технических наук, доцент,
Строкова В.В. *, доктор технических наук, профессор,
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия,
Кожухова М.И., научный сотрудник,
Университет Висконсин-Милуоки, США,
Жерновский И.В., кандидат геолого-минералогических наук, профессор,
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия*
*Ответственный автор E-mail: vvstrokova@gmail.com

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Аннотация: вопросы повышения эффективности применения традиционных сырьевых материалов, а также расширения потенциальных областей практического применения нетрадиционных и альтернативных видов сырья различного происхождения приобретают все больший интерес среди ученых материаловедов и представителей производства. Изучение этих вопросов направлено на решение не только научных задач: более глубокое понимание структуры и свойств сырья. Полученные результаты позволят решать ряд технологических и технико-экономических задач.

В большей степени это актуально при работе с вновь используемыми видами сырья, а также при разработке новых видов материалов. Касательно области строительного материаловедения, классическим вопросом является поиск путей изучения реакционной активности сырьевых материалов в различных условиях, ее направленного регулирования и, как правило, ее повышения с целью получения материалов более высокого качества.

Среди распространенных и широко востребованных видов материалов строительного назначения следует отметить вяжущие щелочной активации и композиты на их основе.

В работе приводятся результаты гранулометрического анализа суспензий щелочеактивированных алюмосиликатов с разной степенью кристалличности. Выявлено, что в процессе щелочного воздействия происходит растворение зерна алюмосиликатного компонента с образованием щелочь-алюмосиликатного геля, который в зависимости от степени кристалличности алюмосиликатного сырья вступает во взаимодействие с не полностью растворенным зерном по принципу сродства структур, но с различной степенью активности. Установлено, что степень кристалличности алюмосиликата обратно пропорциональна его растворимости в условиях высокощелочной среды. Предложена схема механизма формирования геополимерной системы в процессе щелочной активации.

Ключевые слова: алюмосиликаты, степень кристалличности, структурообразование, геополимеризация

Введение

Применение коллоидных и наноразмерных силикатных и алюмосиликатных компонентов в процессе синтеза эффективных вяжущих систем является распространенной практикой среди ученых в области строительного инжиниринга [1-5].

Ранее проведенными исследованиями [6, 7], связанными с изучением факторов, оказывающих влияние на способность вяжущих щелочной активации образовывать алюмосиликатные структуры, было выявлено наличие широкого диапазона значимых факторов, влияющих на реакционную активность алюмосиликатных материалов техногенного происхождения, в частности зол-уноса. В свою очередь, существуют методики, позволяющие осуществлять количественную оценку реакционной активности алюмосиликата в составе геополимерного вяжущего [8, 9]. Однако, в их основе лежат расчеты, учитывающие только концентрацию стеклофазы и ее параметры. Т.е. данные методики применимы только для преимущественно аморфных материалов.

В свою очередь, значительная доля алюмосиликатного сырья для геополимерных систем характеризуется кристаллической структурой и, поэтому, требует альтернативного подхода для оценки его реакционной активности в условиях высоко щелочного воздействия.

Материалы и методы

Для оценки жизнеспособности предлагаемой гипотезы были использованы три вида природных алюмосиликатов с различной степенью кристалличности:

- Обсидиан – эффузивная порода кислого состава с аморфной структурой;
- Перлит – эффузивная порода кислого состава со скрытокристаллической структурой;
- Гранит – интрузивная полиминеральная порода кислого состава, характеризующаяся полнокристаллической структурой.

Помол обсидиана, перлита и гранита осуществлялся в планетарной мельнице, в течение 1,5 часов.

Для приготовления щелочалюмосиликатных суспензий от каждой пробы измельченного алюмосиликатного материала были взяты равные навески массой 50 г, помещены в стеклянные колбы и смешаны с 50-% водным раствором NaOH.

Полученные суспензии были установлены на перемешивающее устройство LS-110 и подвержены перемешиванию в течение 3 суток. Оценка гранулометрии, удельной поверхности и среднего размера частиц для измельченных образцов алюмосиликатов осуществлялась с помощью лазерного анализатора размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus.

Результаты и обсуждения

В основу проведенного исследования положена гипотеза о том, что при щелочной активации процесс растворения алюмосиликатных частиц идет постепенно, начиная с поверхностных слоев. В результате образуется щелочалюмосиликатный гель, который является связующей основой для дальнейшего процесса геополимеризации. В свою очередь, степень кристалличности алюмосиликатного компонента значительно влияет на степень его растворимости в высокощелочной среде.

Для апробации предложенной гипотезы были определены средний размер частиц алюмосиликатов и их удельная поверхность в исходном состоянии и после щелочной активации (табл. 1).

Согласно полученным результатам гранулометрического анализа для гранита после его щелочной активации фиксируется смещение среднего размера частиц в область малых значений относительно аналогичных значений для гранита до активации. Это, вероятно, вызвано частичным растворением зерен гранита, приводящим к уменьшению их размеров.

Таблица 1

Динамика изменения размера частиц и удельной поверхности твердой фазы перлита после его щелочной активации

Table 1

Evolution of particle size and solid phase specific surface area of pearlite after its alkaline activation

№	Тип алюмосиликата	Средний размер частиц, мкм		Прирост, %	Удельная поверхность, м ² /кг		Прирост, %
		до активации	после активации		до активации	после активации	
1	Гранит	11	9	-16	910	1003	10
2	Перлит	11	14	21	838	774	-7
3	Обсидиан	14	17	23	785	642	-18

В то же время, в щелочеактивированных суспензиях с использованием перлита и обсидиана наблюдается тенденция к увеличению среднего размера частиц, относительно этих данных до активации.

Следует отметить, что чем больше в системе аморфной составляющей, тем выше ее активность, и тем выше степень растворения тонкой фракции и тем больше толщина образующегося поверхностного слоя. Данное предположение подтверждают результаты анализа среднего размера частиц и удельной поверхности твердой фазы в табл. 1, где для обсидиана, структура которого представлена стеклофазой, интенсивность снижения удельной поверхности (23,4%) и увеличения среднего размера (15,3%) после щелочной активации выше по сравнению с перлитом, который характеризуется скрытокристаллической структурой (снижение удельной поверхности и увеличение среднего размера после щелочной активации составило 21,3 и 7,6%, соответственно).

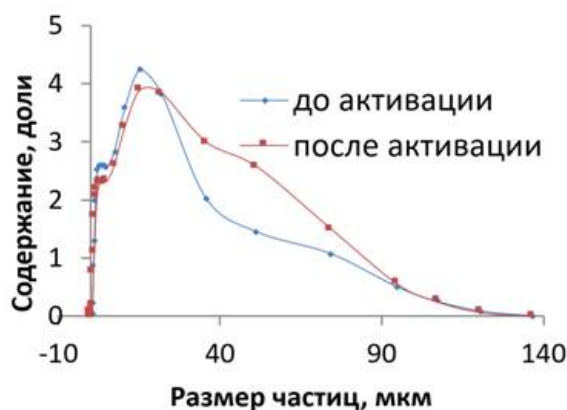
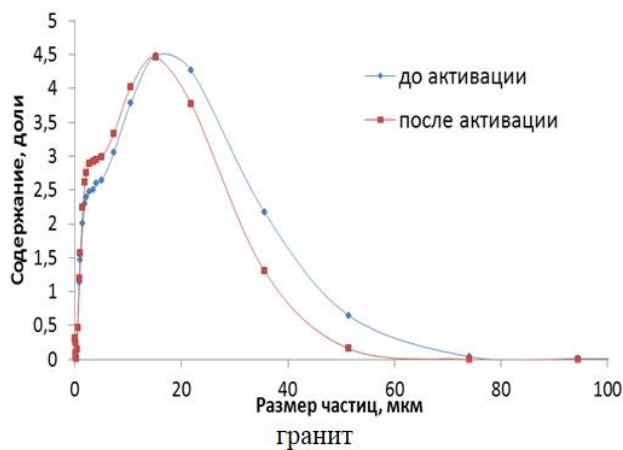
При этом, в гранитной суспензии в силу кристаллической структуры гранита и, как следствие, его более низкой реакционной активности в условиях щелочного воздействия, преимущественно имеет место процесс растворения частиц. При этом химического взаимодействия растворенной коллоидной субстанции с

нерастворенными зернами породы практически не происходит. В связи с этим после химической активации гранита наблюдается увеличение удельной поверхности на 10,2% и уменьшение среднего размера частиц на 16,6%.

Данная закономерность вызвана тем, что в процессе растворения твердая фаза (преимущественно, наиболее мелкая фракция) переходит в коллоидный раствор, формируя гелеобразную субстанцию, которая в силу размерных особенностей не фиксируется лазерным анализатором. Этот эффект подтверждается исчезновением пиков в малоразмерной области распределения (3-5 мкм) в щелочеактивированных суспензиях, которые фиксировались до активации в обеих системах (рис. 1).

Учитывая принцип работы лазерного анализатора, образующийся $\text{Na(K)}_2\text{O}$ -алюмосиликатный гель является невидимым для прибора.

Однако, данная коллоидная субстанция вступает во взаимодействие с поверхностью нерастворенных частиц [10-12], формируя поверхностный слой, химически связанный с нерастворенными частицами алюмосиликата (перлита и обсидиана). За счет наличия химического взаимодействия в комплексе «поверхностный слой – нерастворенная частица» (рис. 2), а также при условии разности плотностей дисперсионной среды исследуемых суспензий (вода), лазерный анализатор воспринимает данную систему как единое целое. При этом наблюдаемое смещение правой части кривой размерного распределения в область больших размеров может быть связано с тем, что интенсивность растворения более мелкой фракции с образованием коллоидной (гелеобразной субстанции) значительно выше растворения более крупных зерен, для которых характерно постепенное поверхностное растворение. За счет этого толщина поверхностного слоя, формирующегося из коллоидной субстанции, превышает толщину слоя, растворенного с поверхности крупных зерен.



обсидиан

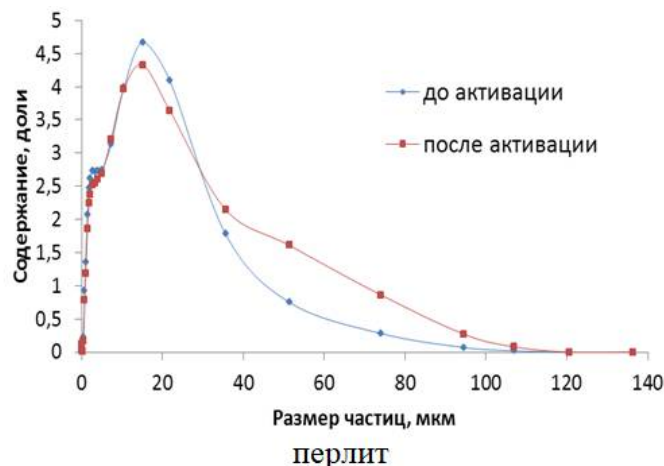


Рис. 1. Сравнительный анализ гранулометрического распределения частиц перлита различной степени дисперсности до и после щелочной активации
Fig. 1. Comparative analysis of the particle size distribution of perlite particles of varying degrees of dispersion before and after alkaline activation

Таким образом, в случае гранита, после его активации наблюдается увеличение удельной поверхности твердой фазы и снижение среднего размера частиц.

В случае перлита и, в большей степени, обсидиана, щелочная активация приводит к обратному эффекту: снижению удельной поверхности и увеличению среднего размера частиц твердой фазы.

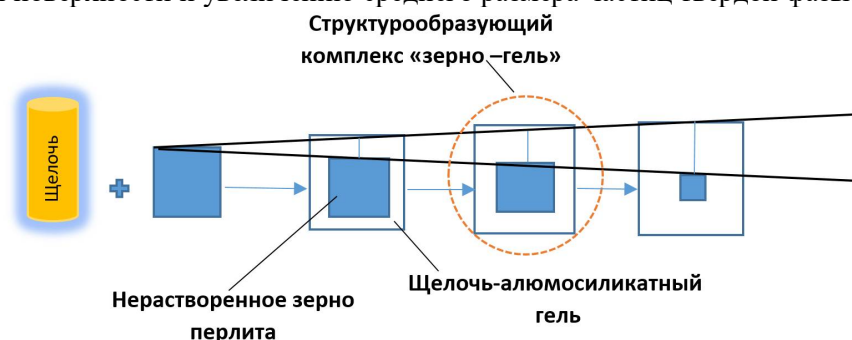


Рис. 2. Схема механизма формирования системы «гелеобразный слой – нерастворенное зерно материала» в процессе щелочной активации
Fig. 2. Scheme of the formation mechanism of the system "gel-like layer - undissolved grain of the material" in the process of alkaline activation

На основании полученных данных гранулометрического анализа, в рамках исследования предложена схема структурообразования алюмосиликатов при геополимеризации, которая состоит из одновременной реализации 2 процессов: растворение алюмосиликатной составляющей и формирование щелочалюмосиликатного геля; химическое взаимодействие щелочалюмосиликатного геля с частицами нерастворенного алюмосиликата с образованием комплексов «гелеобразный слой – нерастворенное зерно материала».

Чем ниже степень кристалличности алюмосиликата, тем интенсивней процесс растворения алюмосиликатных частиц и тем больше толщина поверхностного гелеобразного слоя в образующемся комплексе.

Выводы

Степень кристалличности алюмосиликата обратно пропорциональна его реакционной активности, которая проявляется как степень его растворимости в условиях высокощелочной среды. На основании этого предложена схема геополимеризации щелочалюмосиликатной системы «гелеобразный слой – нерастворенное зерно материала» в процессе щелочной активации.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием оборудования на базе Центра Высоких Технологий, БГТУ им. В.Г. Шухова

Литература

1. Жерновский И.В., Кожухова Н.И., Череватова А.В. и др. Новые данные о наноразмерном фазообразовании в вяжущей системе «гипс – известь» // *Строительные материалы*. 2016. №7. С. 9 – 12.
2. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В. и др. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // *Строительные материалы*. 2014. №1-2. С. 38 – 41
3. Жерновский И.В., Кожухова Н.И., Череватова А.В. и др. Управление структурообразованием гипсокремнеземистых вяжущих при получении жаростойких композитов // *Строительные материалы*. 2018. №8. С. 4 – 8.
4. Galindo Izquierdo M., Querol X., Davidovits J., Antenucci D., Nugteren H. W., Fernández-Pereira C. Coal fly ash-slag-based geopolymers: microstructure and metal leaching // *Journal of hazardous materials*. 2009. 166 (1). P. 561 – 566.
5. Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Соболев К.Г. Влияние различий рентгеноаморфной фазы в составе низкокальциевых алюмосиликатов на прочностные характеристики геопалимерных систем // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2018. №4. С. 5 – 12.
6. Shekhovtsova J., Zhernovsky I., Kovtun M., Kozhukhova N., Zhernovskaya I., Kearsley P E. Estimation of fly ash reactivity for use in alkali-activated cements – a step towards sustainable building material and waste utilization // *Journal of Cleaner Production*. 2018. 178. P. 22 – 33.
7. Sobolev K. Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete // *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2016. 10 (2). P. 131 – 141.
8. Vivian F.-I., GK Pradoto R., Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of SiO₂ nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2017. 11 (4). P. 436 – 445.
9. Wang Y.S., Provis J.L., Dai J.G. Role of soluble aluminum species in the activating solution for synthesis of silico-aluminophosphate geopolymers // *Cement and Concrete Composites*. 2018. 93. P. 186 – 195.
10. Davidovits J. Recent Progresses in Concretes for Nuclear Waste and Uranium Waste Containment // *Concrete International*. 1994. 16 (12). P. 53 – 58.
11. Калашников В.И., Хвастунов Н.И., Мактридин А.А. и др. Новые геопалимерные материалы из горных пород, активированные малыми добавками шлаков и щелочей // *Строительные материалы*. 2006. №6. С. 93 – 95.
12. Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Jalali S. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products // *Construction and Building Materials*. 2008. №22. P. 1305 – 1314.

References

1. Zhernovskij I.V., Kozhuhova N.I., Cherevatova A.V. i dr. Novye dannye o nanorazmernom fazoobrazovanii v vyazhushchej sisteme «gips – izvest'». *Stroitel'nye materialy*. 2016. 7. P. 9 – 12. (rus.)
2. Zhernovskij I.V., Osadchaya M.S., Cherevatova A.V. i dr. Alyumosilikatnoe nanostrukturirovannoe vyazhushchee na osnove granitnogo syr'ya. *Stroitel'nye materialy*. 2014. 1-2. P. 38 – 41. (rus.)
3. Zhernovskij I.V., Kozhuhova N.I., Cherevatova A.V. i dr. Upravlenie strukturoobrazovaniem gip-sokremnezemistykh vyazhushchih pri poluchenii zharostojkih kompozitov. *Stroitel'nye materialy*. 2018. 8. P. 4 – 8. (rus.)
4. Galindo Izquierdo M., Querol X., Davidovits J., Antenucci D., Nugteren H. W., Fernández-Pereira C. Coal fly ash-slag-based geopolymers: microstructure and metal leaching. *Journal of hazardous materials*. 2009. 166 (1). P. 561 – 566.
5. Kozhuhova N.I., Zhernovskij I.V., Sobolev K.G. Vliyanie razlichij rentgenoamorfnoj fazy v sostave nizkoka-l'cievyh alyumosilikatov na prochnostnye harakteristiki geopolimernyh system. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova*. 2018. 4. P. 5 – 12. (rus.)
6. Shekhovtsova J., Zhernovsky I., Kovtun M., Kozhukhova N., Zhernovskaya I., Kearsley P E. Estimation of fly ash reactivity for use in alkali-activated cements – a step towards sustainable building material and waste utilization. *Journal of Cleaner Production*. 2018. 178. P. 22 – 33.
7. Sobolev K. Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2016. 10 (2). P. 131 – 141.
8. Vivian F.-I., GK Pradoto R., Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of SiO₂ nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2017. 11 (4). P. 436 – 445.

9. Wang Y.S., Provis J.L., Dai J.G. Role of soluble aluminum species in the activating solution for synthesis of silico-aluminophosphate geopolymers. *Cement and Concrete Composites*. 2018. 93. P. 186 – 195.
10. Davidovits J. Recent Progresses in Concretes for Nuclear Waste and Uranium Waste Containment. *Concrete International*. 1994. 16 (12). P. 53 – 58.
11. Kalashnikov V.I., Hvastunov N.I., Maktridin A.A. i dr. Novye geopolimernye materialy iz gornyh porod, aktivirovannye malymi dobavkami shlakov i shchelochej Stroitel'nye materialy. 2006. 6. P. 93 – 95. (rus.)
12. Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Jalali S. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*. 2008. 22. P. 1305 – 1314.

*Kozhukhova N.I., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Strokova V.V. *, Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia,
Kozhukhova M.I., Research Officer,
University Of Wisconsin-Milwaukee, USA,
Zhernovsky I.V., Candidate of Geological and Mineralogical Sciences (Ph.D.), Professor,
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia*
*Corresponding author E-mail: vvstrokova@gmail.com

STRUCTURE FORMATION IN ALKALI ACTIVATED ALUMINOSILICATE BINDING SYSTEMS USING NATURAL RAW MATERIALS WITH DIFFERENT CRYSTALLINITY DEGREE

Abstract: the efficiency of traditional raw materials using as well as expanding of potential uses for non-conventional and alternative raw materials with different origin is the tasks exiting interest among material scientists and manufacture stuff. Investigation of the above is oriented on solution of such scientific problem as more deep understanding of structure and features of material. The results obtained also allow solution of some technological, technical and economical tasks.

Greatly, it is actual when using of new types of raw materials as well as when synthesis of new composites. Concerning the construction material science field, the classic problem is the looking for ways to study the reactivity of raw components under different conditions, its control and, generally, its increasing to produce higher performance materials.

Among the popular and widely-used construction materials are alkali-activated binders and relevant composites.

In this study the results of granulometric analysis of suspension based on alkali-activated aluminosilicate with different crystallinity degree are presented. It was found, when treatment of aluminosilicate grain by alkali activator leads to the grain solubilizing (but differently depending on crystallinity degree of aluminosilicate) and formation of alkali-aluminosilicate gel that reacts with unreacted part of the grain according to structure affinity principle. It was also determined the crystallinity degree of aluminosilicate component is inversely proportional to its solubility in highly-alkali environment. The model of structure formation for geopolymer system under alkali effect is offered.

Keywords: aluminosilicates, crystallinity degree, structure formation, geopolymerization

Для цитирования: Кожухова Н.И., Строкова В.В., Кожухова М.И., Жерновский И.В. Структурообразование в щелочеактивированных алюмосиликатных вяжущих системах с использованием природного сырья различной кристалличности // *Строительные материалы и изделия*. 2018. Том 1. №4. С. 38 – 43. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-38-43

For citation: Kozhukhova N.I., Strokova V.V., Kozhukhova M.I., Zhernovsky I.V. Structure formation in alkali activated aluminosilicate binding systems using natural raw materials with different crystallinity degree. *Construction Materials and Products*. 2018. 1 (4). P. 38 – 43. DOI: 10.34031/2618-7183-2018-1-4-38-43

Поступила в редакцию 23 мая 2018 г.

Принята в доработанном виде 25 августа 2018 г.

Одобрена для публикации 3 ноября 2018 г.

Received: May 23, 2018.

Revised: August 25, 2018.

Accepted: November 3, 2018.