

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

2024

№ 1

ТЕХНОЛОГИЯ ДОБЫЧИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 691.32

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАОЛИНА И БАЗАЛЬТА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОПОЛИМЕРНОГО БЕТОНА

**М. Амин¹, С. Судибио¹, Д. К. Биравидха¹, К. Ислугрохо¹, Ф. Бахфи¹,
С. Сяфриади², С. Септиана², Б. Динда Ерлангга³**

¹*Исследовательский центр горнодобывающих технологий,*

E-mail: fathanbahfie@gmail.com/fath007@brin.go.id, Южный Лампунг, пров. Лампунг, 35361, Индонезия

²*Университет Лампунга, Бандар-Лампунг, пров. Лампунг, 35141, Индонезия*

³*Исследовательский центр геотехнологий, Бандунг, Западная Ява, 40135, Индонезия*

Изучено влияние содержания каолина и базальта на характеристики геополимерного бетона (образцы K1 – K5). Время сушки образцов в форме куба составляло 4 ч при температурах 40, 50 и 60 °C, образцов в форме цилиндра — 9 ч при температуре 70 и 90 °C. Наиболее прочным геополимером оказался образец K4 в форме цилиндра, высушенный при температуре 90 °C, прочность которого составила 8.075 МПа. Плотность образца K2 в форме куба, высушенного при температуре 60 °C, находилась в диапазоне 1.26 – 1.94 г/см³. Доминирующими соединениями в геополимерном бетоне являются кремниево-алюминиевые соединения, также в бетоне сформировались фазы кварца, аморфита и мусковита.

Каолин, базальт, аморфит, геополимерный бетон, характеристики, прочность на сжатие, плотность бетона

DOI: 10.15372/FTPRPI20240111

EDN: GBCDRD

Бетон — самый распространенный строительный материал, в состав которого входит цемент, вода, мелкий и крупный заполнитель. Цемент включает сырые цементные материалы, которые обжигаются и преобразуются в силикат кальция, алюминат и феррит [1]. После начала применения цемента в качестве связующего вещества степень использования бетона в мире значительно выросла. При производстве обычного портландцемента для обжига используется уголь, сжигание которого генерирует 1 т углекислого газа на каждую тонну производимого цемента [2]. Около 5–7% выбросов углекислого газа в атмосферу, который является причиной глобального потепления, приходится на общемировое производство цемента [3]. Интенсивное строительство инфраструктурных объектов по всему миру способствует быстрому росту производства, использованию и спросу на цемент, что в свою очередь может негативно повлиять на окружающую среду.

Создание альтернативы портландцементу — крайне актуальная задача, в качестве которой может послужить геополимерный бетон. В нем применяются промышленные отходы, содержащие в большом количестве оксиды кремния и алюминия, например летучий пепел, рисовую пыль и т. д. К таким материалам также относится базальт, бентонит и каолин. Более того, связу-

ющие вещества на основе щелочных силикатов позволяют получать высокопрочный бетон [4]. Неорганические геополимеры впервые синтезированы в 1950 годах путем реакции твердых алюминиево-кремниевых материалов с гидроксидами щелочных металлов, содержащими повторяющиеся трехмерные мономеры ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$) [5, 6]. Пуццолановые соединения, или кремниево-алюминиевые соединения, способны растворяться в щелочных растворах; они являются прекурсорами геополимеров и поэтому подходят для геополимеризации [7]. В ходе реакции происходит высвобождение воды, что повышает подвижность геополимерной бетонной смеси [8].

Базальтовые породы формируются в процессе сжатия вулканической лавы, их температура плавления 1500–1700 °C. Благодаря своей вулканической природе, источники базальтовых пород широко представлены на планете [9]. Усредненный химический состав базальта выглядит следующим образом: 50 % SiO_2 , 15 % Al_2O_3 и в равных долях CaO , MgO , FeO менее 10 % каждый. Доля других оксидов составляет менее 5 % [10]. Оксид алюминия, содержащийся в базальте, определяет его химическую сопротивляемость, способность противостоять воздействию сильных кислот и щелочей при высоких температурах, хорошую термическую устойчивость, высокую прочность и жесткость. Результаты анализа рентгеновской флуоресценции (XRF-анализ) перлита показали высокое содержание оксида кремния (57.06 %). Каолин представляет собой белую глину с наиболее значимым минералом в составе — каолинитом. В состав каолина входят 46.54 % SiO_2 , 39.50 % Al_2O_3 и 13.96 % H_2O [11]. В ходе геополимеризации щелочные растворы играют важную роль [12].

В настоящей работе рассмотрены различные соотношения каолина и базальта в составе геополимерного бетона. Цель работы — определение влияния каолина и базальта как заполняющих материалов на прочностные характеристики геополимерного бетона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Использовались следующие инструменты и оборудование: сито 80 меш (177 мкм), печь, стеклянная мензурка, форма с размером $5 \times 5 \times 5$ см, электронные весы, измерительный стакан, шаровая мельница, нагрузочная установка для измерения прочности на сжатие, установка для XRF-анализа, установка для XRD-анализа (анализ рентгеновской дифракции), сканирующий электронный микроскоп, чашка, лабораторный шпатель и лабораторная ступка. В ходе испытаний применялись следующие материалы и химические вещества: базальт, каолин, гравий (крупный заполнитель), гидроксид натрия, силикат натрия, суперпластификатор, вода и волокно. Рассмотрены следующие соотношения каолина к базальту по весовой доле, %: 23.71 : 35.41; 28.71 : 30.41; 33.71 : 25.41; 38.71 : 20.41 и 43.71 : 15.41 (образцы K1 – K5).

Образцы имели форму куба и цилиндра, время выдержки составило 7 сут, после чего проводились измерения прочности, плотности, XRF-анализ, XRD-анализ и сканирующая электронная микроскопия (SEM-анализ). Сначала шла подготовка каолина: его измельчали, просеивали через сито 80 меш (177 мкм) и выполняли XRF- и XRD-анализ. Затем готовился вспомогательный материал для создания геополимерного бетона: просеивали каолин и базальт, готовили прекурсионный раствор (NaOH 12M + Na_2SiO_3 + вода). Ингредиенты взвешивали в соответствии с их составом. Следующий шаг — смешивание каолина, базальта, гравия и волокна в смесительной установке в течение 10 мин. Далее в смесительную установку постепенно добавляли прекурсионный раствор и суперпластификатор с общим объемом 100 мл до формирования равномерной тестообразной массы. После приготовления смесь отливали в кубическую и цилиндрическую формы, выдерживали 24 ч, после чего формы удаляли. Полученные кубические образцы высушивали при температуре 40, 50 и 60 °C в течение 4 ч, цилиндрические — при температуре 70 и 90 °C в течение 9 ч. Испытания образцов на прочность и плотность проводили спустя 7 сут после сушки. Образцы геополимерного бетона также анализировали XRF- и XRD-анализом и сканирующей микроскопией (SEM).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведены результаты анализа каолина и базальта по элементному составу; доминирующими элементами являются Si и Al, %:

Химический элемент	Каолин	Базальт
Si	71.527	48.463
Fe	4.455	11.510
Al	12.190	20.143
Ca	4.303	9.608
K	6.017	0.605
Ti	0.350	1.266
P	0.782	—
Mg	—	4.269
Mn	0.150	0.195

В таблице представлен элементный состав трех различных образцов геополимерного бетона.

Химический состав образцов геополимерного бетона, %

Химический элемент	Кубический образец K2, сушка 4 ч		Цилиндрический образец K2, сушка 7 ч, 90°C
	50°C	60°C	
Кремний	59.387	60.473	63.141
Железо	13.860	11.087	10.243
Алюминий	10.685	12.500	11.764
Кальций	8.836	8.616	7.512
Калий	3.524	4.051	4.414
Титан	1.212	1.116	0.984
P ₂ O ₅	1.116	1.022	0.897
Магний	0.402	0.390	0.433
Марганец	0.313	0.286	0.233

Согласно рис. 1, на прочность образцов бетона на сжатие могут влиять как изменения соотношения каолина и базальта, так и температура сушки.

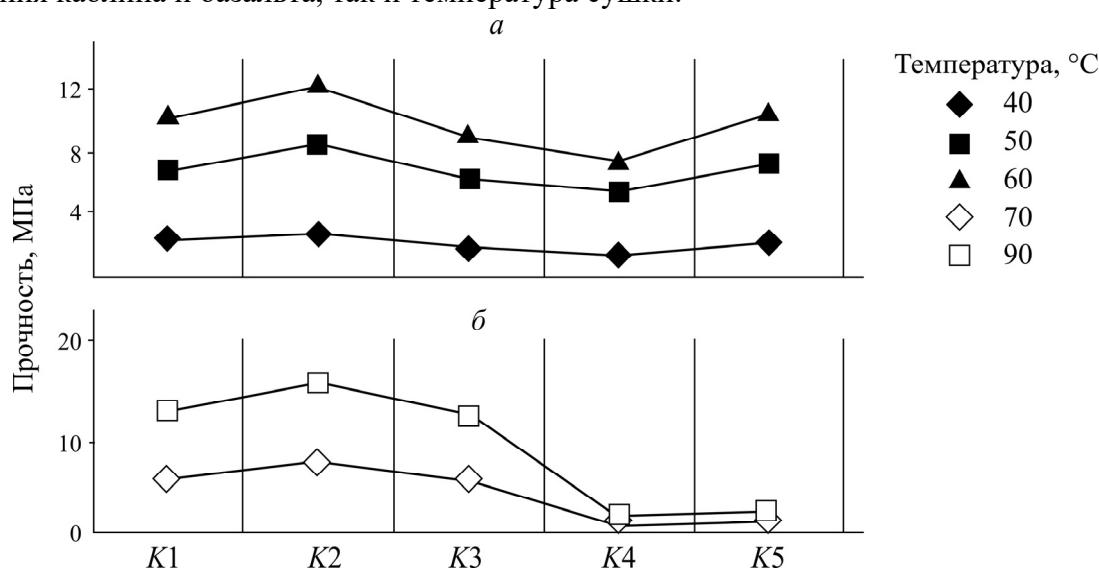


Рис. 1. Прочность образцов геополимерного бетона на сжатие при температуре сушки кубических образцов 40, 50 и 60 °C (a) и цилиндрических образцов 70 и 90 °C (б)

Каолин содержит большое количество оксидных соединений, в том числе кремния 71.527 %, алюминия 12.190 %, калия 6.017 %, железа 4.455 %, кальция 4.303 % и оксиды других металлов менее 1 %. Базальт также содержит большое количество оксидных соединений, в том числе кремния 48.463 %, алюминия 20.143 %, железа 11.510 %, кальция 9.608 %, магния 4.269 % и титана 1.266 %.

Кубический образец *K*2 продемонстрировал высокие значения прочности на сжатие при всех температурах сушки. Наибольшая прочность кубического образца *K*2 получена при температуре сушки 50 °C, она составила 5.764 МПа, тогда как наибольшая прочность цилиндрического образца *K*2 равна 8.075 при температуре сушки 90 °C. Прочность всех изученных образцов геополимерного бетона на сжатие находится в диапазоне 2–8 МПа. Анализ физико-механических свойств геополимерного бетона, в состав которого входил летучий пепел, показал следующие значения прочности на сжатие в зависимости от объема летучего пепла в бетоне: 0.36; 0.36 и 0.41 МПа [13]. Содержание минералов в сырьевых материалах бетона влияет на его прочность на сжатие, т.е. снижение прочности бетона обусловлено высоким содержанием минералов в сырье [14]. Также причиной снижения прочности бетона является наличие в нем полостей, возникающих в процессе формовки и связывания частиц между собой. Повышение объема воздушных полостей на 2 % снижает прочность бетона на 10 %. Кроме того, на прочность влияет тип смешивания, который может быть ручным или механическим (миксер).

Установлено, что плотность образцов геополимерного бетона находится в диапазоне 1.26–1.94 г/см³ (рис. 2), тогда как плотность образцов бетона, в состав которого входил летучий пепел, составляла 0.19–0.20 г/см³ и при уменьшении его плотность бетона увеличивалась [13]. Чем больше плотность бетона, тем более крепкими являются связи между частицами и тем меньше воздушных полостей в бетоне. При высокой плотности полости хуже заполняются водой или водяным паром. Плотность бетона определяется в ходе деления массы образцов на их объем.

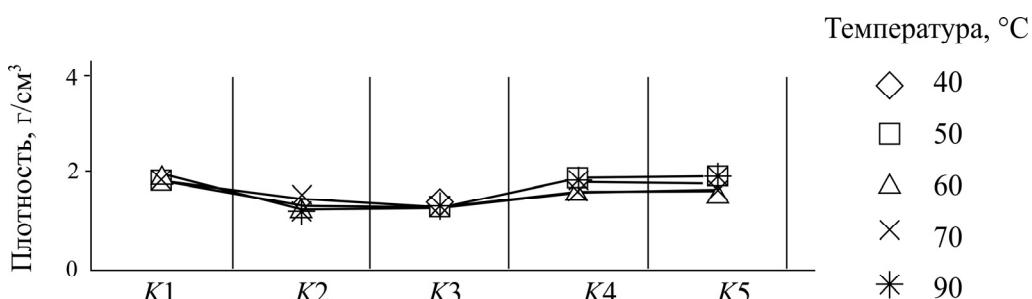


Рис. 2. Плотность образцов геополимерного бетона

Результаты XRF-анализа образцов геополимерного бетона показали, что доминирующими элементами являются кремний и алюминий. В кубическом образце *K*2, высушенному при 50 °C, кремний составил 59.287 %, железо 13.860 % и алюминий 10.685 %, а в том же образце *K*2, высушенному при 60 °C, соответственно 60.473, 11.764 и 10.243 %. Это обусловлено тем, что каолин и базальт содержат большое количество SiO₂ и Al₂O₃.

На рис. 3 приведены результаты XRD-анализа различных образцов геополимерного бетона, высушенных при разных температурах. На рис. 3а показаны кристаллические фазы кубического образца *K*2, высушенного при 50 °C. Доминирующей фазой является анортит (Ca(Al₂Si₂O₈)), затем идет кварц (SiO₂) и мусковит (Al₃FeSi₃H₂O₁₂). На рис. 3б — кубический образец геобетона, высушенный при температуре 60 °C, имеет доминирующую фазу в виде анортита, затем идет фаза кварца и фаза мусковита. На рис. 3в представлен цилиндрический образец *K*4, высу-

шенный при температуре 90 °С. Фазовый состав аналогичен предыдущему образцу. Интенсивность кремниевой фазы тридимита увеличивается при увеличении доли рисовой пыли в качестве базового материала [15]. Угол 2θ в диапазоне 200–240° соответствует кремниевой фазе (SiO_2). Угол около 260° соответствует кварцево-кремниевой фазе и получается при процентном соотношении летучего пепла к рисовой пыли (80 : 20) %. Угол 330° соответствует оксидам натрия и алюминия, а угол 360° — оксиду железа, фаза которого образуется из летучего пепла.

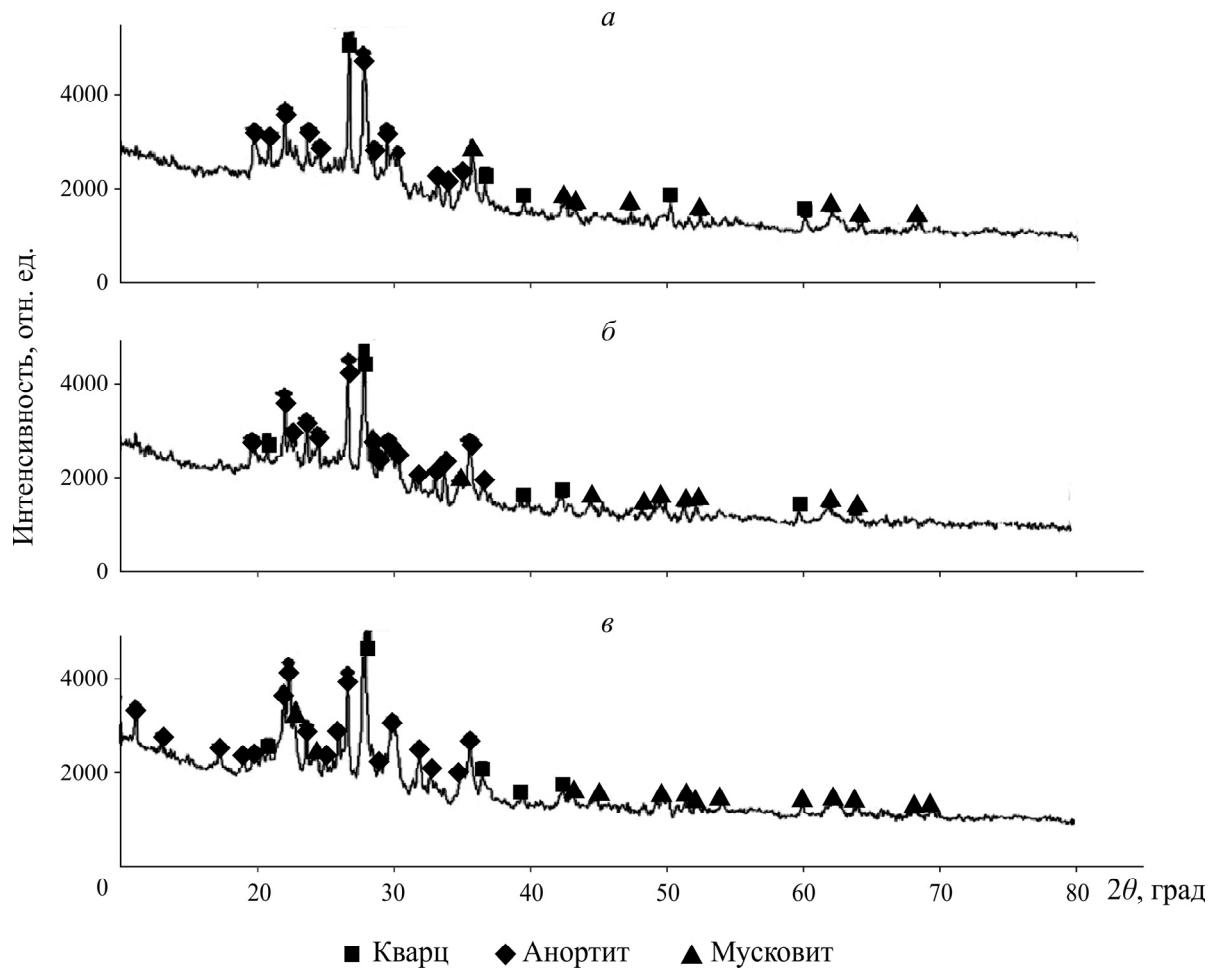


Рис. 3. Результаты XRD-анализа образцов геополимерного бетона: кубический образец K2 — 50 °С (а); кубический образец K2 — 60 °С (б); цилиндрический образец K4 — 90 °С (в)

На рис. 4а видно, что кварц равномерно распределен по объему полимера, что повышает его прочность. Это доказано результатами прочностных испытаний кубического образца K2, прочность которого оказалась выше других образцов. Температура влияет на равномерность сложной структуры на начальной стадии реакции геополимеризации. При невысоком нагреве (60 °С) происходит распределение кварца из каолина, базальта и силиката кремния, которые содержат SiO_2 в большом количестве. Распределение SiO_2 по объему цилиндрического образца K4 неравномерное (рис. 4б), что также подтверждается его низкими прочностными свойствами, которые обусловлены воздействием высокой температуры. Высокая температура нарушает процесс полимеризации геополимера, в результате чего прочность геополимера на сжатие снижается. Между частицами не образуются компактные связи; из-за потери влаги материал сжимается в объеме и происходит изменение его плотности [16].

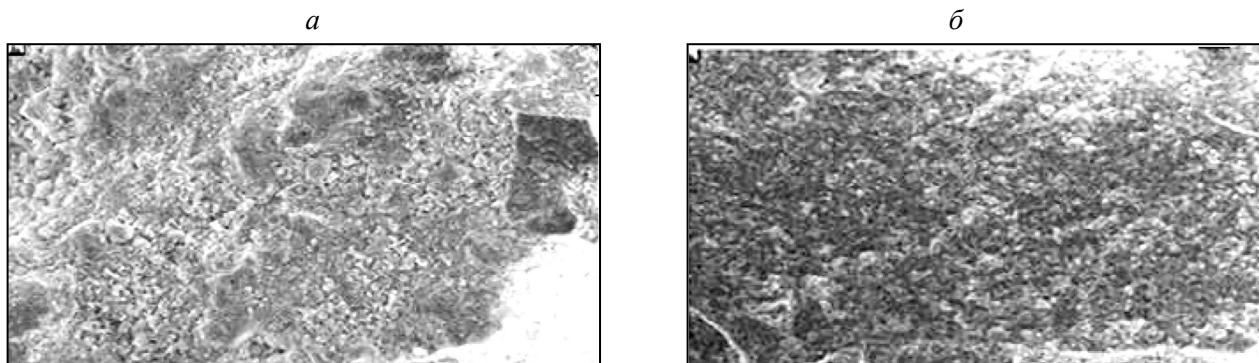


Рис. 4. SEM-изображения: кубический образец K_2 — $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), цилиндрический образец K_4 — $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б)

ВЫВОДЫ

В результате испытаний прочности на сжатие кубический образец, высушенный при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, показал наилучшие результаты: его прочность составила 5.764 MPa , плотность 1.94 g/cm^3 , XRD-анализ выявил содержание кремния 63.141% . XRD-анализ трех образцов показал доминирующую фазу в виде аортита $\text{Ca}(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8)$. Пиковое значение угла 2θ соответствует фазе кварца, что согласуется с результатами XRF-анализа. Согласно SEM-анализу, цилиндрический образец, высушенный при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеет более равномерное распределение SiO_2 по сравнению с кубическим образцом, высушенным при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подтверждено, что на механические свойства геополимерного бетона наибольшее влияние оказывает кварц. Оптимальные свойства выявлены у кубического образца K_2 , высушенного при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, и у цилиндрического образца K_4 , высушенного при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Авторы выражают благодарность Исследовательскому подразделению в области минералогии Национального агентства исследований и инноваций за помощь в проведении исследования и благодарят г-на Фатана Бахфи за научное руководство и г-на Давида Кандра Биравидха за промотирование научной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Amin M. and Suharto.** Production of environmentally friendly geopolymers cement made from basalt minerals for the prosperity of Lampung, *J. Res. Development Innovation*, 2017, Vol. 05, No. 1.
- Rangan B. V.** Geopolymer concrete for environmental protection, *The Indian Concrete J.*, 2014, Vol. 88. — P. 41–48.
- McLellan B. C., Williams R. P., Lay J., Riessen A. V., and Corder G. D.** Costs and carbon emissions for geopolymers pastes in comparison to ordinary Portland cement, *J. Cleaner Prod.*, 2011, Vol. 19, No. 9. — P. 1080–1090.
- Das S. K., Mishra J., and Mustakim S. M.** An overview of current research trends in geopolymers concrete, *Int. Res. J. Eng. Technol.*, 2018, Vol. 05, No. 11.
- Duxon P and Provis J. L.** Designing precursors for geopolymers cements, *J. Amer. Ceramic Soc.*, 2008, Vol. 91, No. 12. — P. 3864–3869.
- Duxon P., Fernandez J. A., Provis J. L., Luckey G. C., Palomo A., and Van Deventer J. S. J.** Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.*, 2007, Vol. 42. — P. 2917–2933.

7. **Xu H. and Van Deventer J. S. J.** The geopolymserisation of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Proc., 2009, Vol. 59. — P. 247–266.
8. **Komnitsas K. A.** Potential of geopolymer technology towards green building sand sustainable cities, Procedia Eng., 2011, Vol. 21. — P. 1023–1032.
9. **Matter J. M., and Kelemen P. B.** Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonate, Nat. Geosci., 2009, Vol. 2, No. 12. — P. 837–841.
10. **Lipman P. W., Prostka H. J., and Christiansen R. L.** Cenozoic volcanism and plate-tectonic evolution of the western united states, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series, 1972, A 271 (1213). — P. 217–248.
11. **Murray H. H.** Structural variations in some kaolinites in relation to dehydrated halloysite, Amer. Mineralogist, 2004, Vol. 39. — P. 97–108.
12. **Barbosa V. F. F., MacKenzie K. J. D., and Thaumaturgo C.** Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, Int. J. Inorganic Mater., 2000, Vol. 2, No. 4. — P. 309–317.
13. **Hariska E., Kasman, and Ulum S.** Analysis of physical and mechanical properties of geopolymer concrete with fly ash-based binders from PLTU MPANAU, Gravity J., 2019, Vol. 18, No. 1.
14. **Dong J. F., Wang Q. Y., and Guan Z. W.** Material properties of basalt fiber reinforced concrete made with recycled earthquake waste, Construction Build Material, 2017, Vol. 31. — P. 241–251.
15. **Riswati B., Nurhayati, and Subaer.** Development of fly ash and rice huskash-based geopolymer concrete for underwater structural applications, J. Sci. Physics Education, 2017, Vol. 13, No. 3. — P. 287–291.
16. **Dudek M. and Sitarz M.** Analysis of changes in the microstructure of geopolymer mortar after exposure to high temperatures, Materials (Basel) Sep., 2020, Vol. 13, No. 19. — 4263.

*Поступила в редакцию 08/XII 2022
После доработки 15/VI 2023
Принята к публикации 24/I 2024*