

Р.В. ЧИЖОВ<sup>1</sup>, инженер (rastis-lav@yandex.ru), Н.И. КОЖУХОВА<sup>1</sup>, канд. техн. наук, И.В. ЖЕРНОВСКИЙ<sup>1</sup>, канд. геол.-минер. наук, Д.Н. КОРОТКИХ<sup>2</sup>, канд. техн. наук (korotkih.dmitry@gmail.com) Е.В. ФОМИНА<sup>1</sup>, канд. техн. наук, М.И. КОЖУХОВА<sup>1</sup>, канд. техн. наук (kozuhovamarina@yandex.ru);

<sup>1</sup> Белгородский технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

<sup>2</sup> Воронежский государственный архитектурно-строительный университет (394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84)

## Фазообразование и свойства алюмосиликатных вяжущих негидратационного типа твердения с использованием перлита\*

Изучены свойства алюмосиликатного вяжущего негидратационного типа твердения с использованием природного перлита. Установлена взаимосвязь влияния дисперсности перлитового сырья и молярного соотношения оксидов в щелочеактивированной вяжущей системе  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на конечные эксплуатационные характеристики получаемых щелочеперлитовых композитов. При низкой степени дисперсности частиц перлита для обеспечения более высоких прочностных показателей камня требуется большее количество щелочного компонента, чем для тонкодисперсного. Выявлено, что введение избыточного количества щелочи в алюмосиликатную систему приводит к замедлению процессов структурообразования в твердеющей щелочеперлитовой матрице и, как следствие, к пониженным прочностным показателям. Изучены фазовые особенности алюмосиликатных композитов на основе перлитового сырья, формируемые под воздействием различных временных и температурных параметров.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты, перлит, цеолит, щелочная активация, фазообразование, геополимеры.

R.V. CHIZHOV<sup>1</sup>, Engineer (rastis-lav@yandex.ru), N.I. KOZHUKHOVA<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering), I.V. ZHERNOVSKY<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Geology and Mineralogy), D.N. KOROTKIH<sup>2</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (korotkih.dmitry@gmail.com) E.V. FOMINA<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering), M.I. KOZHUKHOVA<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (kozuhovamarina@yandex.ru);

<sup>1</sup> Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

<sup>2</sup> Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering (84, 20-letija Oktjabrja Street, Voronezh, 394006, Russian Federation)

### Phase Formation and Properties of Aluminum-Silicate Binders of Dehydration Type of Hardening with the Use of Perlite\*

Properties of the aluminum-silicate binder of dehydration type of hardening with the use of natural perlite have been studied. The interconnection of the influence of dispersion of perlite raw material and the molar ratio of oxides in the alkaline-activated binding system of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the final performance characteristics of obtained alkaline-perlite composites has been established. When the degree of dispersion of perlite particles is low, to ensure higher strength characteristics of the stone the larger quantity of alkaline component is required than for fine perlite. It is revealed that the introduction of excess amount of alkali into the aluminum-silicate system leads to the retardation of structure formation processes in the hardening alkali-perlite matrix and, as a result, to reduced strength characteristics. Phase peculiarities of aluminum-silicate composites on the basis of perlite raw material, which are formed under impacts of various time and temperature parameters, have been studied.

**Keywords:** aluminum silicates, perlite, zeolite, alkali-activation, phase formation, geopolymers.

Необходимость диверсификации моновариантной ориентированности рынка минеральных вяжущих стимулирует разработки в области использования нетрадиционных вяжущих на основе алюмосиликатного сырья, по крайней мере для производства строительных материалов в регионах его распространения и добычи.

Это, в частности, относится к перлиту – скрытокристаллическому алюмосиликатному минеральному сырью вулканогенно-осадочного происхождения, широко применяемому, в исходном состоянии, в качестве реакционно-активного пуццоланового компонента в цементных системах [1].

Учитывая, что по химическому составу перлит относится к существенно кислым алюмосиликатным породам и имеет скрытокристаллическую структуру, представляется, что он может быть потенциальным сырьем для геополимерных (щелочеактивированных) алюмосиликатных вяжущих.

В качестве исходного сырьевого материала для проверки этого предположения, а также для выяснения

природы новообразований, формирующих прочностные свойства вяжущего, использовался перлит Мухор-Талинского месторождения (Бурятия). Химический состав перлита (мас. %), определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновской рабочей станции WorkStation ARL 9900 (все аналитические определения проводились на аппаратной базе Центра Высоких Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова), представлен в табл. 1.

Для решения вопроса о минеральном составе перлита была предпринята попытка проведения рентгенометрической диагностики (качественного РФА) кристаллических минеральных компонентов породы. Следует отметить, что перлит, являясь в основной своей массе скрытокристаллическим минеральным образованием, является нетривиальным объектом для рентгенофазового изучения.

Дифракционный спектр перлита с использованием излучения Со-анода представлен на рис. 1.

Как видно, на представленной рентгенограмме практически отсутствуют значимые по интенсивности

Таблица 1

Соединение	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}$	F+Cl	$\Sigma$
Содержание, мас. %	71,52	15,99	4,58	4,26	1,67	0,853	0,379	0,381	0,1003	99,733

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Гос. Задания; гранта РФФИ мол\_рф\_нр № 13-03-90742.

\* Work is executed at financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the State Task; Grant of RFBR mol\_RF-nr No. 13-03-90742.

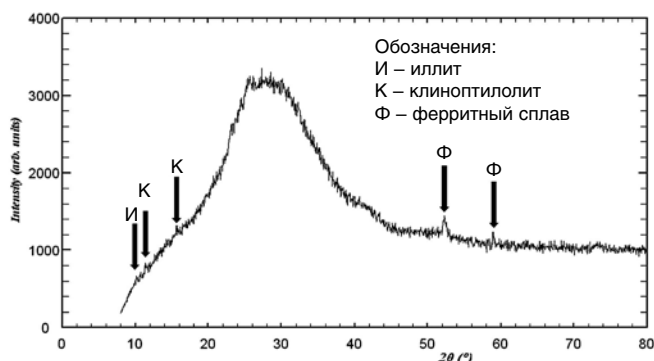


Рис. 1. Рентгенограмма перлита Мухор-Талинского месторождения

отражения, на основании которых можно уверенно диагностировать кристаллические минеральные фазы перлита. На основании зафиксированных отражений удалось диагностировать иллит, клиноптилолит и ферритный сплав, вероятно, техногенного происхождения (возможно, продукт намола мелющими телами при диспергации перлита в планетарной мельнице). Следует отметить, что интенсивности и формы выделенных дифракционных профилей практически совпадают с флуктуациями интенсивности фона рентгенограммы.

Профиль фона рентгенограммы позволяет предположить о наноструктурированности исследуемого материала.

Определенную информацию о породообразующих наноразмерных минеральных компонентах можно получить на основе химического состава породы, пересчет которого на гипотетические нормативные минеральные породообразующие компоненты по алгоритму CIPW при помощи программы PetroExplorer v.2.0 (сайты поддержки геохимического процессора PetroExplorer [www.evkor.net.ru](http://www.evkor.net.ru); [www.petroexr.ox9.ru](http://www.petroexr.ox9.ru); [2]) дал следующие результаты (мас. %): кварц – 28,25; плаггиоклаз – 37,67; ортоклаз – 27,07; корунд – 3,22; гиперстен – 0,94; рутил – 0,16; гематит – 1,67; флюорит – 0,48. На этом основании можно сделать вывод, что в скрытокристаллических алюмосиликатных минералах алюминий находится в тетраэдрической координации (плаггиоклаз и ортоклаз), что позволяет рассматривать перлит как потенциально пригодную породу для получения щелочеактивированных алюмосиликатных (геополимерных) вяжущих.

Для проверки предположения о высокой реакционной способности перлитовой породы в условиях щелочной активации был использован перлит фракции 0,5–2 мм.

В рамках эксперимента с целью определения влияния степени дисперсности перлита на его реакционную активность, а также его размолоспособности была осуществлена механоактивация породы в планетарной мельнице в течение 3 ч с контрольными точками замера

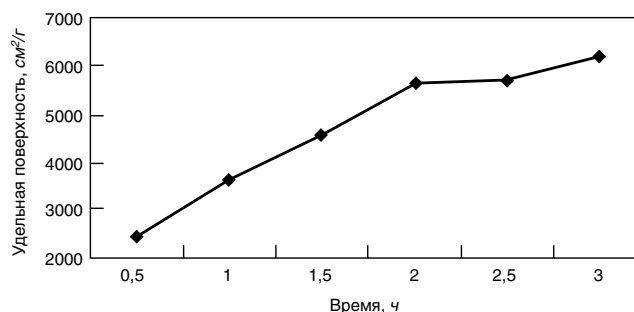


Рис. 2. Кинетика диспергации перлита

удельной поверхности порошка через каждые 30 мин (рис. 2).

Согласно данным о размолоспособности перлита (рис. 2) следует отметить, что наиболее эффективной длительностью его механической активации является временной период до 2 ч (до удельной поверхности 580 м<sup>2</sup>/кг). Дальнейшее измельчение породы происходит менее интенсивно и является экономически нецелесообразным.

Для проведения эксперимента были заформованы образцы-кубики 20×20×20 мм, в которых параметрами варьирования выступили степень дисперсности перлита и содержание щелочного активатора в вяжущей системе, выраженное в виде молярного соотношения основных оксидов Na<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Na/Al). Экспериментальные составы представлены в табл. 2.

Заформованные образцы сразу же были помещены и выдержаны в сушильном шкафу в течение 24 ч при температуре 80°С. Затем охлаждены, расформованы и выдержаны в естественных условиях (t=22±3°С; относительная влажность воздуха 8–12%) в течение 28 сут с момента формирования, после чего для всех составов были определены показатели прочности при сжатии на гидравлическом прессе. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

На основании анализа приведенных результатов табл. 2 следует, что для активации более крупнодисперсных частиц перлита и получения максимальной прочности камня требуется большее количество щелочного компонента. В то же время при увеличении дисперсности алюмосиликата его реакционная активность возрастает, что ведет за собой снижение необходимого количества щелочного компонента (уменьшения показателя молярного соотношения оксидов Na<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При этом введение избыточного количества щелочи в систему приводит к замедлению процессов структурообразования в геополимерной матрице и, как следствие, к пониженным прочностным показателям. Оптимальным является состав на основе перлита с удельной поверхностью 580 см<sup>2</sup>/г при минимальном молярном соотноше-

Таблица 2

№ состава	Время диспергации, ч	Молярное соотношение Na/Al
1	1	1,2
2		1,6
3		2
4	2	1,2
5		1,6
6		2
7	3	1,2
8		1,6
9		2

Таблица 3

№ состава	Предел прочности при сжатии, МПа
1	11,64
2	11,96
3	16,99
4	14,8
5	14,16
6	18,4
7	18,4
8	11,76
9	12,1

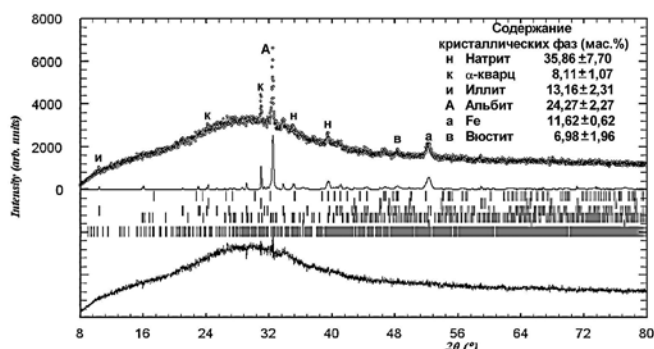


Рис. 3. Количественный РФА перлитового геополимерного вяжущего в возрасте одного года: сверху – точками обозначена экспериментальная дифракционная кривая; сплошной линией – расчетная; внизу – разностная кривая экспериментального и расчетного дифракционного спектра; штрихи – брегговские маркеры отражений для всех фаз

нии оксидов в системе  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2$  с максимальной прочностью получаемого геополимерного вяжущего 18,4 МПа (состав № 6).

С учетом недостаточной изученности эпигенетического фазообразования в щелочеактивированном перлите была предпринята попытка определения минерального состава кристаллических новообразованных фаз в полученном геополимерном камне с помощью полнопрофильного количественного РФА. Ввиду медленной скорости фазообразования в геополимерных вяжущих использовался образец в возрасте одного года. Проведенная рентгенометрическая диагностика позволила установить присутствие следующих кристаллических минеральных компонентов геополимерного камня: натрит ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) – карбонизовавшаяся непрореагировавшая щелочь; α-кварц; иллит; альбит; вюстит и техногенное железо. РФА-расчеты проводились с применением программы DDM v.1.95e, позволяющей при использовании алгоритма Derivative Difference Minimization не уточнять аппроксимационные параметры сложноструктурированного фона дифракционного спектра [3]. Результат количественного РФА представлен на рис. 3.

К новообразованиям, сформировавшимся из алюмосиликатного геля, образовавшегося в результате щелочного растворения минеральных компонентов перлита, относятся α-кварц и альбит. Это отличает вяжущее на перлите от геополимерных вяжущих на метакаолине и низкокальциевых золах-уноса, в которых кристаллические алюмосиликатные новообразования представлены цеолитными фазами [4]. Следует отметить, что об-

#### Список литературы

1. Лесовик В.С., Жерновой Ф.Е., Глаголев Е.С. Использование природного перлита в составе смешанных цементов // *Строительные материалы*. 2009. № 6. С. 84–87.
2. Кориневский Е.В. PetroExplorer – новая компьютерная программа для хранения и расчета химических анализов минералов и горных пород // *Тезисы докладов VI Международной школы по наукам о Земле им. Л.Л. Перчука*. Одесса, 2010. С. 63–66.
3. Solovyov L.A. Includes Rietveld and Derivative Difference Minimization (DDM) methods // *Journal of Applied Crystallography*. 2004. Vol. 37, pp. 743–749.
4. Criado M., Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., Palomo A. An XRD study of the effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash // *Cement and Concrete Research*. 2007. Vol. 37, pp. 671–679.
5. Петрова В.В. Низкотемпературные вторичные минералы и их роль в литогенезе (силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды). М.: ГЕОС, 2005. 240 с.

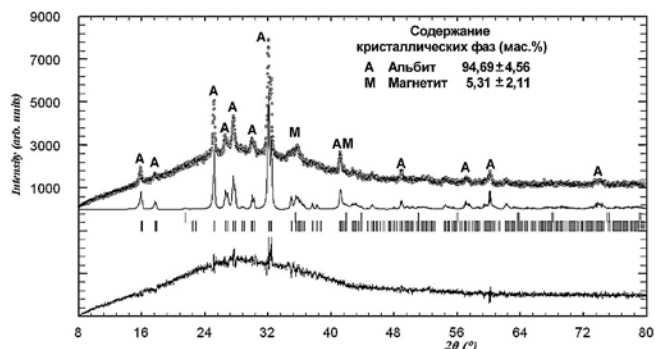


Рис. 4. Количественный РФА перлитового геополимерного вяжущего после шестичасовой термоактивации при  $T=800^\circ\text{C}$

разование безводных каркасных алюмосиликатов, в частности полевых шпатов, при низкой температуре – широко распространенный процесс в реальном минералообразовании [5]. Не исключено, что определенную роль в формировании этих новообразований играют низкоразмерные породообразующие компоненты перлита – кварц и полевые шпаты, которые являются центрами кристаллизации для  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -геля в процессе твердения вяжущего.

Учитывая малую скорость процессов кристаллизации активированной алюмосиликатной компоненты вяжущего и предполагая, что твердения в продолжительности одного года недостаточно для ее перехода в кристаллическое состояние, был проведен эксперимент по термической активации кристаллизационных процессов. Для этого образец вяжущего был выдержан в течение 6 ч при температуре  $800^\circ\text{C}$ . В результате термической активации декарбонизовался натрит, вюстит окислился до магнетита, кварц растворился в щелочной среде и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -гель кристаллизовался в альбит (рис. 4).

Таким образом, геополимерные вяжущие на основе перлитовых пород представлены алюмосиликатными новообразованиями, широко распространенными в реальных минеральных системах. На этом основании можно сделать предварительный вывод об их потенциальной долговечности. Существенно кислый состав исходного перлитового сырья и альбитовых новообразований позволяет предполагать, в частности, высокую кислотно-коррозионную резистентность материалов на основе перлитовых геополимерных вяжущих.

#### References

1. Lesovik V.S., Zhernovoy F.E., Glagolev E.S. Application of natural perlite in blended cements. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 6, pp. 84–87. (In Russian).
2. Korinevsky E.V. PetroExplorer – a new computer program for storage and calculation of chemical analysis for minerals and rocks. *Proceeding of VI International school on Earth sciences named after L.L. Perchuk*. Odessa. 2010, pp. 63–66. (In Russian)
3. Solovyov L.A. Includes Rietveld and Derivative Difference Minimization (DDM) methods. *Journal of Applied Crystallography*. 2004. Vol. 37, pp. 743–749.
4. Criado M., Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., Palomo A. An XRD study of the effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2007. Vol. 37, pp. 671–679.
5. Petrova V.V. Nizkotemperaturnie vtorichnie mineraly i ih rol v litogeneze [Low-temperature secondary minerals and its role in lithogenesis]. Moscow: GEOS. 2005. 240 p.