

Порест материал от геополимер на фосфатна основа

Богдан Богданов, Янчо Христов, Димитър Георгиев, Ирена Марковска

***Porous material of phosphate-based geopolymer** : The aim of the present work is obtaining of porous geopolymer, synthesized from metakaolin, α - Al_2O_3 , Al powder and phosphoric acid at 85 °C for 4 h. The α - Al_2O_3 obtaining from waste alumina. The Al powder served as a foaming agent to control porosity, pore size and pore distribution producing a porosity ranging from 35% to 76% and a pore size of approximately 1,5 mm . The compressive strength was > 6 MPa. The phases of the geopolymers were determined by X-ray diffraction. The porous geopolymer consisted of an amorphous phase and minor amounts of quartz, and showed an excellent thermal stability at a high temperature.*

Key words: porous geopolymer, foaming agent, waste alumina.

ВЪВЕДЕНИЕ

Порестите силикатни материали (ПСМ) са олекотени неорганични материали с комплекс от ценни качества, като термо-, звукоизолация и водо-, паронепроницаемост, не се разрушават от атмосферни влияния, не горят, не димят и не се атакуват от биологични вредители гризачи, червеи, плесени и др. [1-3]. Поради тези свои предимства те намират широко приложение в различни клонове на промишлеността – строителство, транспорт, енергетиката, химическата промишленост и т. н. [4,5]. Като цяло, тези материали са произведени чрез синтероване над 1000°C. Наскоро нов тип порест геополимер намира все по-голямо приложение благодарение на своята ниска цена, добри термични свойства, киселинна устойчивост и екологични предимства [6,7].

Тези геополимерни материали, първоначално докладвани от Davidovits, J., et al [8], са синтезирани чрез активирани на алумосиликати с алкални метални хидроксиди или с разтвори на силициева или фосфорна киселина при температура на околната среда или малко над нея. При алкално базирани геополимери, активираните алумосиликати се разтварят бързо от алкалния разтвор с образуването на ниско полимерни $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ тетраедрични вериги, които след това се свързват и формират триизмерни структури. Балансът на отрицателните заряди на тетраедрите се постига чрез Na^+ и K^+ йони, които променят термичната стабилност на геополимера, вследствие на фазови превръщания между 800°C и 1000°C. Тези трансформации зависят от химичния състав на формираните полимер и вида на алкалните йони [9].

При геополимери на фосфатна основа, положителните заряди на $[PO_4]$ тетраедри са компенсирани от отрицателните заряди на $[AlO_4]$ тетраедри, така че неутралитета се поддържа без участие на алкални йони. В сравнение с алкално базирани, геополимерите на фосфатна основа са с по-добри механични, термични и диелектрични свойства.

Целта на настоящата работа е да се разработи и охарактеризира порест материал от геополимер на фосфатна основа.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали

Каолин марка Во (продукт на фирма „Каолин“ АД), термообработен при 700°C в продължение на 2h за синтезиране на метакаолин. Химичният състав на получения метакаолин е следния в мас.% : SiO_2 – 56,8; Al_2O_3 – 39,3; Fe_2O_3 – 0,82; TiO_2 – 0,40; RO – 0,80; R_2O – 1,35 и L.O.I. -1. Размерът на частиците е под 63µm.

Използваният α - Al_2O_3 (15-30µm) е получен чрез обработка на отпадъчен γ - Al_2O_3 , употредяван като адсорбент или носител на катализатори от фирма „Лукойл Нефтохим“ АД – Бургас, по разработена методика [10].

Фосфорната киселина (85%) и алуминий на прах (99 %) са реактиви на фирма Fluka с указаната чистота. По време на експеримента е използвана дестилирана вода.

Приготвяне на проби

Метакаолинът, α - Al_2O_3 , дестилираната вода и фосфорната киселина се смесват и хомогенизират в бъркалка тип „миксер“ в продължение на 45 min. при следното съотношение, изразено в молни част: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1,4 : 0,93$, където с Al_2O_3 е означено общото количество на Al_2O_3 въведено с метакаолина и с α - Al_2O_3 .

Алуминий на прах се добавя в количества от 0,08; 0,12; 0,16 и 0,20 мас.%. Смесите се разбърква в продължение на 1 min. Водните суспензии се изливат във форми, запечатват се (за да се предотврати загубата на вода) и термообработват на температура 85°C в продължение на 4 h. Някой от получените порести геополимерни материали са третирани и при температури 1000, 1200 и 1400°C в продължение на 1 h.

Охарактеризиране

Изследванията са извършени главно с методите на рентгеноструктурния анализ, оптична микроскопия и диференциално - термичния анализ (ДТА).

ДТА. Експериментите са извършени с дериватограф от системата F. Paulik, I. Paulik и L. Erdey (Унгария). Използвани са проби от по 100 mg. Скоростта на нагряване е 10 град/мин. до 900°C . ТГ, ДТА и ДТГ бяха регистрирани фотографично с 1 mg чувствителност. Като стандартен материал е използван алуминиев оксид.

РФА. Рентгеноструктурните изследвания са проведени по метода на праховата дифракция на широкоъгълен рентгено-структурен апарат с гониометър URD-6 (Germany) при кобалтов анод и K_α лъчение.

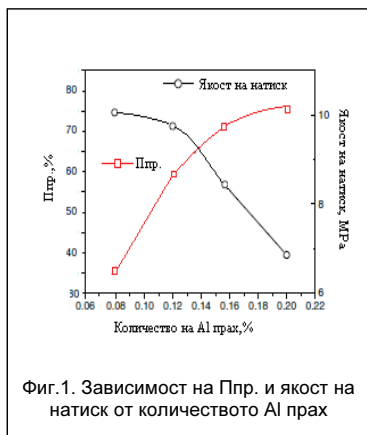
Оптична микроскопия - определения са извършени със светлинен стерео микроскоп на фирма "Karl Zeiss Jena", Германия.

Получените образци са охарактеризирани по отношение на привидна плътност, порестост и якост на натиск.

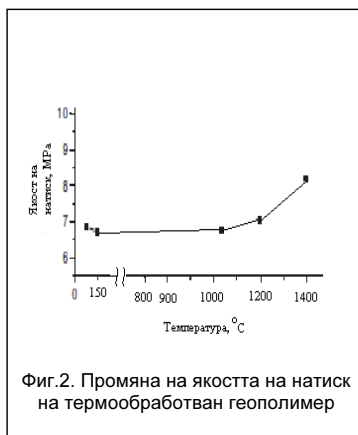
Определянето на привидната плътност е извършено по метода на хидростатичното теглене, порестостта е изчислена по стандартна методика [11], а якостта на натиск е установена на лабораторна преса тип "ED-60", Германия.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

Фиг. 1 е илюстрира промяната на привидната плътност и якостта на натиск в зависимост от количеството на въведения Al прах на синтезирания геополимер.



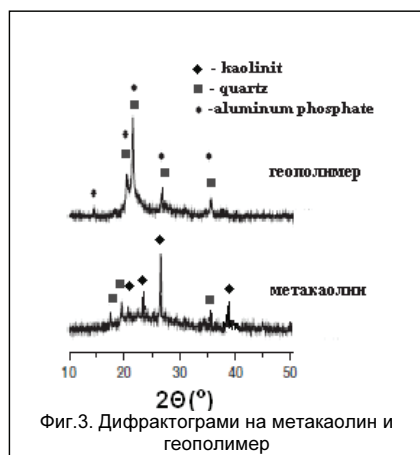
Фиг.1. Зависимост на Ппр. и якост на натиск от количеството Al прах



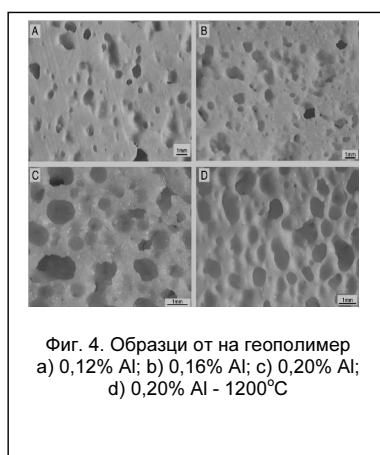
Фиг.2. Промяна на якостта на натиск на термообработван геополимер

С увеличаване съдържанието на Al прах, пробите от геополимер се характеризират с висока порьозност и ниска якост на натиск. Максималната порьозност достига стойност 74,5% и съответно якост на натиск - 6,7 МПа. Якостта на натиск на геополимерът е свързана с порьозността, размера и разпределението на порите, което се контролира от съдържанието на Al прах (фиг.4).

Третираният порест геополимерен материал, при температури 1000, 1200 и 1400°C в продължение на 1 h, показва добра термична стабилност и увеличава якостта на натиск до 8,5МПа (фиг.2).



Фиг.3. Дифрактограми на метакаолин и геополимер



Фиг. 4. Образци от на геополимер а) 0,12% Al; б) 0,16% Al; в) 0,20% Al; д) 0,20% Al - 1200°C

Основна кристална фаза в метакаолина се явява каолинит (0,358; 0,234; 0,234; 0,229nm) и вторична фаза кварц (0,182; 0,334; 0,425nm). При синтезираният геополимер не се наблюдава наличие на кристални фази каолинит и корунд(α -Al₂O₃), а са регистрирани пикове на кварц и алуминиев фосфат (фиг.3). Кварцът е асоцииращ минерал в каолина и не взема участие в химическата реакция. Фосфорната киселина е реагирала с метакаолина и α -Al₂O₃, образувайки триизмерни полимерни Si-O-Al-O-P вериги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порест материал от геополимер на фосфатна основа е получен от метакаолин, фосфорна киселина, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al прах, използван като порообразуващ агент. Геополимерът се състои от аморфна фаза с незначителни количества от кварц и алуминиев фосфат. Размерът и разпределението на порите са контролирани чрез процентното съдържание на Al прах. Порьозността варира от 35% до 74,5%, като при максималната пористост якостта на натиск е 6,7Мра, която достига стойност 8,7Мра при термообработка на геополимера. Синтезираният геополимер показва добра термична стабилност при температура 1400°C в продължение на 1 h.

БЛАГОДАРНОСТ: Авторите изказват своята благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерството на Образованието, Младешта и Науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Hostler, S.R., Abramson, A.R., Gawryla, M.D., Bandi, S.A., Schiraldi, D.A., 2009. Thermal conductivity of a clay-based aerogel, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (3-4), p. 665-669
- [2]. Wang, L.M., Chen, J., Ewing, R.C., 2004. Radiation and thermal effects on porous and layer structured materials as getters of radionuclides, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (6), p. 405-418
- [3]. Vereshchagin, V.I., Borilo, L.P., Kozik, A.V., 2002. Porous composite materials based on liquid glass and natural silicates, *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)* 59 (9-10), p. 319-321
- [4]. Ghitulica, C., Andronescu, E., Nicola, O., Birsan, M. Porous ceramics for high temperature filters, *Advanced Materials Research*, 2008. 47-50 PART 2, p. 960-963
- [5]. Pimraksa, K., Chindaprasit, P., 2009. Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum, *Ceramics International* 35 (1), p. 471-478
- [6]. Wang, H., Li, H., Yan, F., 2005. Synthesis and mechanical properties of metakaolin based geopolymer. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 268, 1-6
- [7]. Okada, K., Ooyama, A., Isobe, T., et al., 2009. Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 1917-1923.
- [8]. Davidovits, J., et al., 1994. Geopolymer: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. *J. Mater. Educ.* 16, 91-139.
- [9]. Barbosa, V.F.F., Mackenzie, K.J.D., 2003. Synthesis and thermal behavior of potassium silicate geopolymers. *Mater. Lett.* 57, 1477-1482.
- [10]. Markovska I., K. Kostadinov, B. Bogdanov, D. Georgiev, Y. Hristov, Investigation on the structure of corundum ceramics obtained from waste alumina, 18th International Symposium on Industrial Crystallization, sept. 13-16, 2011, Zurich, Switzerland, Book of Abstracts, p. 442.
- [11]. Бъчваров С., Б.Костов, Ръководство за упражнения по технология на силикатите, ДИ, София, 1978.

За контакти:

проф. д-р Богдан Илиев Богданов - Университет "Проф. д-р Асен Златаров"- Бургас 8010, Факултет по Технически науки, катедра "Технология на неорганичните вещества и силикатите", тел. 056/ 858 297, e-mail: bogdanov_b@abv.bg

Докладът е рецензиран