

ახალი გეოპოლიმერული მჭიდა მასალების მიღების შესაძლებლობების კვლევა საწარმოო ნარჩენებისა და ფოსფორმჟავას საფუძველზე

ე. შაფაქიძე^{1,*}, მ. ავალიანი², მ. ნადირაშვილი¹,
ვ. მაისურაძე¹, ი. გეჯაძე¹, თ. პეტრიაშვილი¹

¹ ა. თვალჭრელიძის სახ. მინერალური ნედლეულის კავკასიის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
*ellennelia@gmail.com

² რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო

მიღებულია 2020 წლის 7 ოქტომბერს

ანოტაცია

გეოპოლიმერები ინოვაციური მასალებია და ისინი თანდათან იქცევიან პორტლანდცემენტის ნაწილობრივ ან მთლიან ალტერნატივად ბეტონის წარმოებაში, რომელიც ამჟამად ითვლება გარემოს ეკოლოგიური სისტემის დეგრადაციის ერთერთ მთავარ მიზეზად და არღვევს მდგრადი განვითარების მოდელს. აქედან გამომდინარე, მნიშვნელოვანია ახალი ეკოლოგიურად უსაფრთხო და ეკონომიკურად ხელსაყრელი სამშენებლო მასალების წარმოება ადგილობრივი საწარმოო ნარჩენების გამოყენებით. სამუშაოს მიზანია ახალი გეოპოლიმერული მჭიდა მასალების მიღების შესაძლებლობის კვლევა მეტალურგიული ნაყარი წიდის და ფოსფორმჟავას საფუძველზე.

1. შესავალი

მსოფლიოში ეკოლოგიური სიტუაციის გაუარესებამ ფართო გზა გაუხსნა მეცნიერებას ახალი ტექნოლოგიების შემუშავების მოძიებისაკენ, რომლებიც სტაბილურ განვითარებას უზრუნველყოფენ. სამშენებლო სექტორში ალტერნატივის სახით გაჩნდა ახალი მასალები, რომელთა წარმოება გარემოზე უარყოფითი ზემოქმედების ნაკლები ხარისხით გამოირჩევა. ერთერთ ასეთ სამშენებლო მასალად თვლიან გეოპოლიმერებს, რომლებსაც პორტლანდცემენტის შემცვლელად მიიჩნევენ, ვინაიდან ისინი პორტლანდცემენტის ანალოგიური თვისებებით ხასიათდებიან, კერძოდ, მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებებით და ხანმედეგობით. ამავე დროს, გეოპოლიმერების წარმოება არ არის დაკავშირებული ნახშირორჟანგის მაღალ ემისიასთან.

გეოპოლიმერების, როგორც ცეცხლმედეგი და თერმომედეგი საფარებისა და მჭიდების, კომერციული გამოყენება შესაძლებელია წარმოებაში, მედიცინაში, მაღალტემპერატურულ კერამიკებში, ახალი სახის ბოჭკოვანი კომპოზიტების შემკვრელების, ტოქსიკური და რადიოაქტიური ნარჩენების ინკაფსულაციისათვის და ცემენტებისა და ბეტონების შემადგენელი კომპონენტის სახით. გეოპოლიმერების

თვისებები შეისწავლება მრავალ ფუნდამენტურ და გამოყენებით დისციპლინაში [1, 2]. გეოპოლიმერების წარმოების ძირითად ნედლეულად გამოიყენება გეოლოგიური წარმოშობის ქანწარმოქმნილი მინერალები, საიდანაც წარმოიშვა დასახელება „გეოპოლიმერი, რომელიც ხმარებაში შემოიტანა ჟოზეფ დავიდოვიცმა 1978 წელს. სწორედ მან შექმნა არაკომერციული სამეცნიერო დაწესებულება Institut Geopolymere (გეოპოლიმერების ინსტიტუტი).

გეოპოლიმერები წარმოადგენენ ტუტით ან მჟავით აქტივირებულ ალუმოსილიკატურ მასალებს. ისინი მოიაზრებიან როგორც არაორგანული, ზოგადად, კერამიკული მასალები, რომლებიც წარმოქმნიან კოვალენტურად ბმულ არაკრისტალურ (ამორფულ) ბადეებს, ბუნებრივი ცეოლოთების მსგავსად [3, 4]. გეოპოლიმერებს უწოდებენ არაორგანულ პოლიმერებსაც, რომლებიც შედგება განმეორებადი რგოლების, მაგალითად, სილიკოოქსიდის ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$), სილიკოალუმინატის ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$), ფეროსილიკოალუმინატის ($-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$) ან ალუმოფოსფატის ($-\text{Al}-\text{OPO}-$) ჯაჭვებისგან, რომლებიც პოლიმერიზაციის პროცესში წარმოიქმნებიან.

გეოპოლიმერების შესწავლა დაიწყო ჯერ კიდევ გასული საუკუნის 50-იან წლებში უკრაინაში ვიქტორ გლუხოვსკის მიერ, რომელმაც თანამშრომლებთან ერთად შეიმუშავა წიდა-ტუტოვანი ცემენტების ტექნოლოგია [5]. დავიდოვიცი დიდ მნიშვნელობას ანიჭებდა ამ კვლევებს გეოპოლიმერული მასალების ტექნოლოგიის განვითარების საქმეში.

გეოპოლიმერების მიკროსტრუქტურა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე: ის რენტგენამორფულია ოთახის ტემპერატურაზე და გარდაიქმნება კრისტალურ მატრიცად $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ის ზემოთ.

არსებობს გეოპოლიმერების სინთეზის ორი მიმართულება: ტუტე გარემოში (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cs^+ და ა.შ.) და მჟავა (ფოსფორმჟავა და ჰუმუსის მჟავები) გარემოებში.

კომერციული მიდგომით ტუტით აქტივირებული გეოპოლიმერები უფრო მეტად მნიშვნელოვანია, ვიდრე მჟავით (იგულისხმება ძირითადად ფოსფორმჟავა). თუმცა ეს უკანასკნელიც გარკვეულ ინტერესს წარმოადგენს, განსაკუთრებით კი მაშინ, როდესაც საქმე საწარმოო ნარჩენების უტილიზაციას ეხება.

მეცნიერთა ჯგუფმა [6] შეიმუშავა გეოპოლიმერული ქაფის მიღების ტექნოლოგია, რომელიც მეტაკაოლინისა და ფოსფორმჟავას ურთიერთქმედების შედეგად მიმდინარეობს ქაფწარმოქმნელად ბუნებრივი კალციტის ან დოლომიტის გამოყენებით. მიღებული მასალის საერთო ფორიანობამ შეადგინა 70 %, ხოლო სითბოგამტარობის კოეფიციენტი – 0.083 ± 0.008 ვტ/მ.კ. კვლევებმა აჩვენა, რომ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე გახურებისას შემკვრელის ამორფული მატრიცა $\text{AlPO}_4\text{-SiO}_2$ ნაწილობრივ მყარი ხსნარების, ტრიდიმიტის და კრისტობალიტის სახით, გადაკრისტალდა. გეოპოლიმერული პასტის შემადგენლობა ცეცხგამძლე ქაფში მულიტის შემცველობის ადაპტაციის საშუალებას იძლევა.

ა. ს. უაგმა შემოიტანა წინადადება [7], რომ არაორგანული პოლიმერები, რომლებიც $(\text{SiO}_4)_4$ -ის ნაცვლად შეიცავენ $(\text{PO}_4)_3$ -ს, უნდა განიხილებოდეს როგორც გეოპოლიმერების ახალი კლასი. მან შეისწავლა მეტაკაოლინის ურთიერთქმედების რეაქციები ფოსფორმჟავასთან ანალიზის სხვადასხვა თანამედროვე მეთოდებით და დაასკვნა, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ძირითადად ფოსფატის ტეტრაედრსა და Al-O შრეს შორის მეტაკაოლინში და წარმოქმნის ერთგვარ, ხისმაგვარი აგებულების, ბადეს. ამრიგად, ავტორების მიერ შემოთავაზებული მოდელი შეიცავს მეტაკაოლინის ნაწილაკებს, რომლებიც შეერთებულია Al და P ჟანგბადის ხიდებით ტეტრაედრული

კოორდინაციით, რაც გამორიცხავს მაკომპენსირებელი მუხტის აუცილებლობას კარკასის გარეთ. ამრიგად, მასალა იძენს ახალ თვისებას და დაბალი დიელექტრიკული დანაკარგებით ხასიათდება.

მიღებულია არაორგანული პოლიმერები ლატერიტებისგან [8, 9], რომელთა აქტივაციას ახდენენ როგორც ფოსფორმჟავით, ისე – ნატრიუმის სილიკატის ტუტე ხსნარით. მიღებული სამშენებლო მასალები მაღალი მექანიკური სიმტკიცით ხასიათდება.

მიღებული იქნა, აგრეთვე, ფორიანი გეოპოლიმერი [10], რომლის სინთეზი განხორციელდა მეტაკაოლინის, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის, ალუმინის ფხვნილისა და ფოსფორმჟავას გამოყენებით $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე თბური დამუშავებით 5 სთ განმავლობაში. Al-ის ფხვნილი ქაფწარმომქმნელის როლს ასრულებდა. სინთეზირებული ფოროვანი მასალის სიმტკიცემ 6 მეგაპა-ს გადააჭარბა. ფოროვანი გეოპოლიმერი, რომელიც შედგებოდა ამორფული ფაზისაგან და მცირეოდენი კვარცისგან, ხასიათდებოდა შესანიშნავი თერმული სტაბილურობით: $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე ხაზოვანი ჩაჯდომა მხოლოდ 5.5 %-ს შეადგენდა.

ბოლო დროს გაიზარდა ინტერესი ტექსტილით არმირებული ბეტონების მიმართ. ფოლადის არმატურის კოროზიის პრობლემამ და ასევე რთული კონფიგურაციის შენობების აგების მოთხოვნამ დღის წესრიგში დააყენა ტექსტილით (ბაზალტის ან მინაბოჭკოს) დამზადებული ბეტონების წარმოება, რომლებიც ერთდროულად მსუბუქი, ცეცხლმედეგი და ხანმედეგი არიან.

ცნობილი მეცნიერი და გამომგონებელი ა. ს. უაგი [7] აცხადებს, ქიმიურად ბმული ფოსფატები 21-ე საუკუნის მასალებს წარმოადგენენ. მიუხედავად ამისა, მათი მიღების ტექნოლოგიის შემუშავებას ჯერ კიდევ სათანადო ყურადღება არ ექცევა.

გეოპოლიმერულ-ფოსფატური ცემენტები წარმოადგენენ ორკომპონენტიან სისტემას, რომელიც შედგება გამამყარებელი სითხისა და მყარი ფაზისაგან. მათი შერევის შედეგად მიიღება კერამიკული მასალა სამგანზომილებიანი ბადისებრი სტრუქტურით, რომელიც არის მტკიცე, ხანმედეგი და ცეცხლმედეგი. იმის გამო, რომ ფოსფატური ცემენტები ტუტე არეს არ ქმნიან, რომლის მიმართ მინისა და ბაზალტის ბოჭკოები არამდგრადია, იქმნება შესანიშნავი წინაპირობა ტექსტილით არმირებული ბეტონების დასამზადებლად ფოსფატური ცემენტების საფუძველზე.

ბრიუსელის უნივერსიტეტში (VUB) შემუშავებულ იქნა არაორგანული კალციტ-ფოსფატური ცემენტი (IPC), რომლის კომერციული სახელწოდებაცაა Vubonite® [11]. იგი მყარდება ოთახის ტემპერატურაზე და მისი შეკვრის ვადების გაკონტროლება შესაძლებელია. გამყარების შემდეგ pH ნეიტრალურია, რაც იმის საშუალებას იძლევა, რომ მატრიცა არმირებულ იქნას შედარებით იაფფასიანი E-მინის ბოჭკოებით.

ა. კაციკიმ და თანაავტორებმა მოახდინეს [12] მეტაკაოლინიტურ-ფოსფატური ცემენტების სინთეზი მეტაკაოლინის, ფოსფორმჟავისა და დისტილირებული წყლის საფუძველზე. მათ აჩვენეს, რომ ოპტიმალურ შემადგენლობად ითვლება მეტაკაოლინიტურ-ფოსფატური ცემენტები თანაფარდობით $\text{Al} / \text{P} = 1$. როდესაც $\text{Al} / \text{P} > 1$, ცემენტები ხასიათდებიან მაღალი ფორიანობით და დაბალი სიმტკიცით. ხოლო მაშინ, როდესაც $\text{Al} / \text{P} < 1$, ცემენტები შეიცავენ ფოსფორმჟავას და წყალს ჭარბი რაოდენობით, რაც მასალის შესაძლებლობებს ამცირებს. კოლორიმეტრული და თერმო-გრავიმეტრული ანალიზის თანახმად, ჰიდრატირებული სტრუქტურა წარმოიქმნება $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე. ცემენტის მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე აღწევს 68 მეგაპა-ს. გამყარებულმა

ნიმუშებმა აჩვენეს მაღალი მდგრადობა ხანგრძლივი დროით (1 წელი) წყალში ყოფნის პირობებში.

დ. პერერამ და თანაავტორებმა აჩვენეს [13], რომ ფოსფორმჟავას და მეტაკაოლინის ურთიერთქმედებით შესაძლებელია უფრო მაღალი სიმტკიცის მასალების მიღება (146 მეგაპა), ტუტით აქტივირებულთან შედარებით (72 მეგაპა). მათ აღმოაჩინეს, რომ 6-მაგად კოორდინირებული Al და Si სხვადასხვა არეში, სავარაუდოდ, ალუმინთან და ფოსფორთან ჟანგბადის ხიდებითაა დაკავშირებული.

ჰ. ჩაკუტისა და თანაავტორების მიერ ჩატარებულმა სამუშაომ [14], რომელიც მიემდგვნა მჟავათი აქტივირებული სისტემის შედარებას ტუტით აქტივირებულთან, კიდევ ერთხელ დააფიქსირა გეოპოლიმერულ-ფოსფატური ცემენტების უპირატესობა. მათ შეისწავლეს ორივე სისტემის მექანიკური და მიკროსტრუქტურული თვისებები და დაადგინეს, რომ მჟავათი აქტივირებული ცემენტების მაღალ მექანიკურ სიმტკიცეს განაპირობებს $AlPO_4$ -ის წარმოქმნა, ვინაიდან ეს უკანასკნელი ასრულებს შემამჭიდებლის როლს, რაც აძლიერებს სტრუქტურას და ზრდის სიმტკიცეს.

ლ. ლუატიმ თანაავტორებთან ერთად სცადა [15] ახალი ფოროვანი არაორგანული მასალის მიღება მეტაკაოლინის, ფოსფორმჟავისა და Al-ის ფხვნილისაგან (ფორწარმომქმნელი აგენტი). საბოლოოდ მიღებული პროდუქტები შედგებოდა ამორფული ფაზის, მცირეოდენი კვარცისა და ალუმინის ფოსფატისაგან. Al-ის და წყლის რაოდენობის შეცვლით შესაძლებელი იყო ფორების ზომებისა და რაოდენობის კონტროლი. ფორიანობის ვარირება ხდებოდა 40-დან 83 %-მდე. მიღებული მასალა ხასიათდებოდა მაღალი თერმული სტაბილურობით (ჩაჯდომა – 5.3 %) და მაღალი მექანიკური სიმტკიცით (> 6.0 მეგაპა) 1450 °C-ზე გახურებისას.

ჰ. სელერიეს და სხვათა უფრო გვიანდელმა კვლევებმა დაადასტურეს [16] მეტაკაოლინ-ფოსფატური ცემენტების სტაბილურობა 1400 °C-ზე. უფრო მეტიც, მათ განაცხადეს, რომ უკეთესი ცეცხლმედეგობა მიიღება ნაკლებად რეაქციისუნარიანი მეტაკაოლინისგან, რაც კიდევ ხაზს უსვამს ალუმოსილიკატის როლს საბოლოო პროდუქტში.

ს. ლუატის და სხვათა კვლევები [15] მიემდგვნა გეოპოლიმერულ-ფოსფატური ცემენტების მიღებას ილიტ-კაოლონიტური თიხებისა და ფოსფორმჟავის საფუძველზე. მათ აღნიშნეს, რომ თიხების ხვედრითი ზედაპირი დიდ გავლენას ახდენს რეაქციის სიჩქარეზე და მოლეკულური სტრუქტურის ჩამოყალიბებაზე.

ჰ. დუირიმ და სხვებმა შეისწავლეს [17] ფოსფორმჟავათი აქტივირებული გეოპოლიმერული ცემენტების თბური და დიელექტრიკული თვისებები და დაამტკიცეს, რომ ამგვარი ცემენტების გამოყენება შესაძლებელია საიზოლაციო მასალების წარმოებაში. უფრო კონკრეტულად კი, მჟავა აქტივატორის რაოდენობის მომატება იწვევს სტრუქტურის ამორფულობის გაზრდას, რაც მასალის დიელექტრიკულ თვისებებს მნიშვნელოვნად ცვლის.

დიდ ინტერესს იწვევს შრომა [18], რომელშიც ავტორებმა გამოიყენეს ელექტროლიტური მანგანუმის დიოქსიდის – ემდ წარმოების ნარჩენები (EMDR) გეოპოლიმერული მასალების მისაღებად.

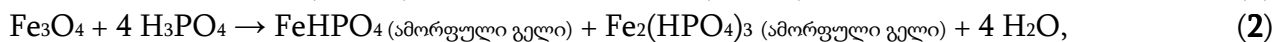
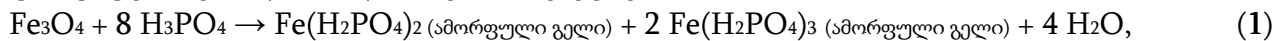
ემდ წარმოების ნარჩენები თავის დროზე გამოიყენებოდა ფერადი მინის ტარის [19], ფორიანი კერამიკის [20], ავტოკლავური აგურისა [21] და სხვა მასალების მისაღებად.

როგორც ზემოთ განხილული სამეცნიერო ნაშრომებიდან ჩანს, გეოპოლიმერულ-ფოსფატური ცემენტების სინთეზისათვის ძირითადად ალუმოსილიკატური

ნედლეული გამოიყენებოდა. ამიტომ ინტერესს იწვევს გეოპოლიმერული მჭიდების მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება ახალ ნედლეულზე, კერძოდ, ემდ წარმოების ნარჩენებზე.

იაკონგ ჰანმა და სხვებმა ემდ წარმოების ნარჩენებს დაამატეს [18] ფოსფორმჟავა, ხოლო შემავსებლად გამოიყენეს მდინარის ქვიშა. ორდღიანი პოლიმერიზაციის შედეგად 80 °C-ზე მიღებული იქნა მაღალი მექანიკური სიმტკიცის (96.3 მეგაპა) მქონე მჭიდა მასალა. რენტგენულ-დიფრაქციული სტრუქტურული ანალიზის შედეგად დადგინდა, რომ მაღალი მექანიკური სიმტკიცე განპირობებულია ემდ-ში არსებული მაგნეტიტის ურთიერთქმედებით ფოსფორმჟავასთან.

გამოთქმულია მოსაზრება [22, 23], რომ მაგნეტიტის ურთიერთქმედების შედეგად ფოსფორმჟავასთან წარმოქმნილი ამორფული პროდუქტები შედგება რკინის ფოსფატებისგან და მიმდინარეობს რეაქციებით



სადაც რეაქცია (1) მიმდინარეობს უფრო დაბალი pH-ის დროს, ვიდრე რეაქცია (2). ანუ რეაქციის პროდუქტების შემადგენლობა დამოკიდებულია pH-ის მნიშვნელობაზე. შესაბამისად, ფოსფორმჟავას კონცენტრაცია დიდ ზეგავლენას ახდენს მიღებული გეოპოლიმერის სიმტკიცეზე.

ამ ლიტერატურული მიმოხილვიდან ნათლად ჩანს, რომ გეოპოლიმერები ინოვაციური მასალებია და ისინი თანდათან იქცევიან პორტლანდცემენტის ნაწილობრივ ან მთლიან ალტერნატივად ბეტონის წარმოებაში, რომელიც ამჟამად ითვლება გარემოს ეკოლოგიური სისტემის დეგრადაციის ერთერთ მთავარ მიზეზად და არღვევს მდგრადი განვითარების მოდელს.

2. ძირითადი ნაწილი

წინამდებარე სამუშაოს მიზანია ახალი გეოპოლიმერული მჭიდის მიღების შესაძლებლობის კვლევა მეტალურგიული ნაყარი წიდაისა და ფოსფორმჟავის საფუძველზე.

2.1. ნედლეული და მასალები

წიდეები მიიღება შავი და ფერადი ლითონების დნობის, მყარი საწვავისა და ფოსფორის ელექტროთერმული დამუშავების შედეგად. მათი ქიმიური და მინერალოგიური შემადგენლობა იცვლება ძირითადად ფუჭი ქანების შემადგენლობის და გაცივების რეჟიმის მიხედვით. მეტალურგიული ბრძმედის წიდეების უმრავლესობა თავისი ქიმიური შემადგენლობით უახლოვდება პორტლანდცემენტის კლინკერისას. განსხვავებულია მხოლოდ მათი თანაფარდობა. კერძოდ, წიდეები შეიცავენ SiO_2 -ს, Al_2O_3 -სა და Fe_2O_3 -ს საკმაო რაოდენობით, მაგრამ შედარებით მცირე რაოდენობით CaO -ს, ვიდრე ეს პორტლანდცემენტის კლინკერისათვის არის დამახასიათებელი.

არსებობს გრანულირებული (სწრაფად გაცივებული) და ნაყარი (ნელა გაცივებული) ბრძმედის წიდეები. გრანულირებული წიდეები ჰიდრავლიკურად აქტიური მასალებია და ისინი ფართო გამოყენებას პოულობენ ცემენტების, მათ შორის, გეოპოლიმერული ცემენტების წარმოებაში [24]. რაც შეეხება ნაყარ წიდეებს, ისინი

წარმოადგენენ ინერტულ მასალებს და აქტივაციის გარეშე მათი გამოყენება მჭიდრო მასალების წარმოებაში არაეფექტურია.

საქართველოში გრანულირებული წილების მარაგი დიდი ხნის ამოწურულია. რუსთავის მეტალურგიული ქარხნის წილის საყრდენებში შემორჩენილია მხოლოდ ნაყარი წილების საკმაოდ დიდი რაოდენობა (რამოდენიმე მლნ. ტონა), რომელიც ჰიდრავლიკურად დაბალაქტიურ მასალას წარმოადგენს.

ჩვენ მიერ ჩატარებულ იქნა კვლევები ნაყარი წილებისა და სხვა მასალების გამოყენების შესაძლებლობის დასადგენად ტუტით აქტივირებული გეოპოლიმერული ცემენტების მისაღებად [25 – 28].

ნაყარ წილებში რკინის ნაერთების მაღალი შემცველობა გახდა წინაპირობა იმისა, რომ ფოსფორჟავასთან ურთიერთქმედება მოახდენდა ნაყარი წილის აქტივაციას და მისი მჭიდრო თვისებების გამოვლენას.

ცხრილში 1 წარმოდგენილია რუსთავის მეტალურგიული ქარხნის ბრძმედის ნაყარი წილების ქიმიური შემადგენლობები.

ცხრილი 1. ნაყარი წილების ქიმიური შემადგენლობები, %.

#	ხურებითი დანაკარგი	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	S	Na ₂ O	K ₂ O
1	5.40	32.52	10.70	3.15	1.32	39.90	3.20	0.65	1.10	0.80	0.36
2	4.30	33.15	9.96	4.27	1.07	42.20	2.70	0.86	0.35	0.56	0.20
3	6.05	27.40	9.10	12.90	9.50	29.20	3.10	0.20	0.50	1.40	0.20

ექსპერიმენტებისათვის ნედლეულად გამოყენებულ იქნა ნაყარი წილის სინჯი # 3, აქტივატორის სახით – ფოსფორმჟავა სტანდარტული კონცენტრაციით (85 %).

ნაყარი წილის მინერალოგიური ანალიზის შედეგად [29] დადგენილია, რომ ძირითადი მასა შეიცავს: ჯგუფურ სილიკატებს საერთო ფორმულით $Am(X_2O_7)_n$ (60 – 80 მასური %), კვარცს (6 მასურ %-მდე), CaCO₃ (10 მასურ %-მდე), რკინის, მანგანუმისა და კალციუმის სულფიდებს (5 მასურ %-მდე), მაგნიტური თვისებების მქონე ნაერთებს – მაგნეტიტს FeO·Fe₂O₃ (5 მასურ %-მდე), ასევე, ლითონურ რკინას და წყლის შემცველ ნაერთებს. აღინიშნება, აგრეთვე, სილიკატები: ლარნიტი, მერვინიტი, მონტიჩელიტი, ოკერმანიტი და სხვა.

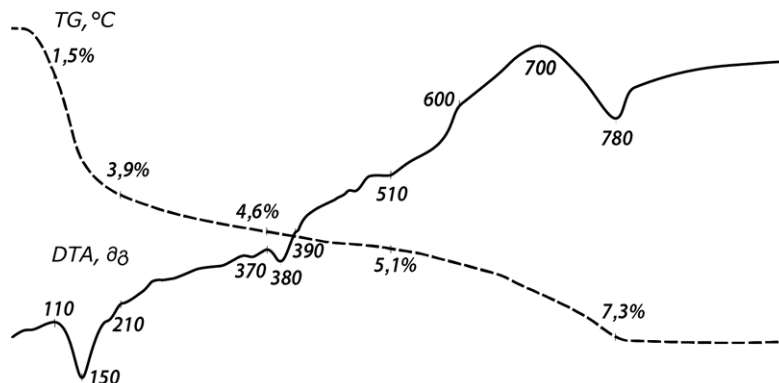
წიდა შესწავლილ იქნა დიფერენციალურ-თერმული და რენტგენოფაზური ანალიზების საშუალებით.

თერმოგრაფიმეტრული ანალიზი ჩატარდა უნგრული წარმოების Q-1500D მარკის დერივატოგრაფზე. გახურების სიჩქარე 10 °C/წთ. ეტალონური ნივთიერება α-Al₂O₃.

რენტგენოფაზური ანალიზის ჩატარდა რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე ДРОН-1.5, A-Cu + C (გრაფიტის მონოქრომატორი). გადაღების რეჟიმი: $U = 35$ კეV და $I = 20$ მა.

ნაყარი წილის თერმულ მრუდზე (**სურათი 1**) ტემპერატურულ ინტერვალში 110-დან 210 °C-მდე ადგილი აქვს მექანიკურად ბმული და ადსორბციულად მიერთებული წყლის აორთქლებას, რაც ენდოთერმული პროცესია (მასის დანაკარგია 3.9 %). ენდოთერმული პიკები 380 და 510 °C ტემპერატურებზე, სავარაუდოდ, ნაყარი წილის კრისტალური სტრუქტურის ნაწილობრივ ამორფიზაციას უკავშირდება. საკმაოდ დიდი ეგზოთერმული ეფექტი 600-დან 780 °C-მდე (მაქსიმუმი 700 °C-ზე) ამორფული სტრუქტურის (მინისებური ფაზის) გადაკრისტალებაზე მიუთითებს. ამ ინტერვალში

მასის დანაკარგი მაქსიმალურია — 7.3 %. შრომის [30] ავტორების აზრით, ამ ეგზოთერმული მონაკვეთის ფართის მიხედვით შეიძლება განვსაზღვროთ წიდაში არაკრისტალური – მინისებრი ფაზის შემცველობა. კიდევ ერთი ენდოთერმული უბანი აქვს წიდას 780 °C-ზე, რაც დაკავშირებული უნდა იყოს მაგნეტიტის – Fe_3O_4 -ის წარმოქმნასთან [30].

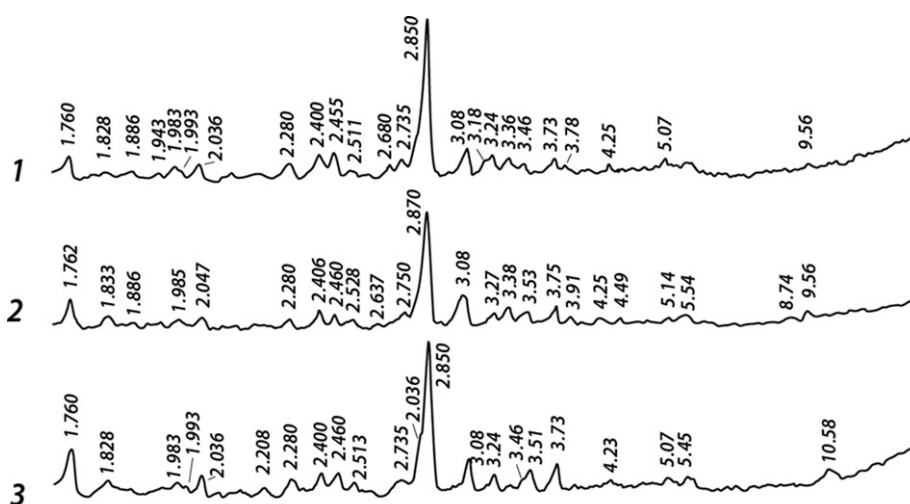


სურათი 1. ნაყარი წიდას თერმული მრუდები 20 – 1000 °C ტემპერატურულ ინტერვალში.

როგორც საკვლევი მასალის DTA მრუდიდან ჩანს, წიდას გახურების პროცესში აქტიური (ენდოთერმული) უბნებია 350-დან 600 °C-მდე ტემპერატურულ ინტერვალში, როდესაც, ადგილი აქვს ქიმიურად ბმული წყლის გამოყოფას, რასაც მოყვება მინერალების კრისტალური მესერის ნაწილობრივი ამორფიზაცია.

ამრიგად, ამ უბანზე წიდა ყველაზე რეაქტიულობრივია, ვინაიდან კრისტალური ფაზა მინიმალურია.

ამ ჰიპოთეზის გასამყარებლად ჩატარდა ნაყარი წიდას თერმული დამუშავება 550 და 800 °C-ზე, მაქსიმალურ ტემპერატურაზე 30 წთ დაყოვნებით და შემდგომი სწრაფი გაცივებით, რათა შეგვენარჩუნებინა აქტიური ფაზა. საწყისი და თერმოდამუშავებული მასალები შესწავლილ იქნა რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდით.



სურათი 2. ნაყარი წიდას რენტგენოგრამები: 1 – დაუმუშავებელი და თერმოდამუშავებული 2 – 550 და 3 – 800 °C-ზე.

რენტგენოფაზურმა ანალიზით (სურათი 2), ნაყარი წიდა ძირითადად წარმოდგენილია მელილიტის სახით: 2.85 – 2.87, 2.455 – 2.600, 1.760 – 1.762 Å.

მელილიტი ბრძმედის წიდის ძირითადი შემადგენელი მინერალია, რომელიც წარმოადგენს გელენიტისა ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) და ოკერმანიტის ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) უწყვეტ მყარ ხსნარს.

ამავე დროს უნდა აღინიშნოს, რომ 550°C -ზე დამუშავებულ წიდაში მელილიტის დიფრაქციული მაქსიმუმების რიცხვითი მნიშვნელობები განსხვავდება დაუმუშავებელი და 800°C -ზე დამუშავებული წიდის იგივე მინერალის დიფრაქციული მაქსიმუმების მნიშვნელობებისაგან (სურათი 2), რაც იმაზე მეტყველებს, რომ 550°C -ზე დამუშავებულ წიდაში მინერალის კრისტალური მესერი გარკვეულ გარდაქმნებს განიცდის [25].

2.2. სამუშაოს მსვლელობა და შედეგები

გეოპოლიმერული მჭიდა კომპოზიტების მისაღებად გამოყენებულ იქნა ბრძმედის ნაყარი წიდა # 3, რომელიც დაიფუკა ლაბორატორიულ ბურთულეზიან წისქვილში დისპერსულობამდე $5000\text{ სმ}^2/\text{გ}$ ხვედრითი ზედაპირით. აქტივატორად გამოიყენებოდა ფოსფორმჟავა H_3PO_4 სხვადასხვა კონცენტრაციით. დანამატის სახით კი – სხვადასხვა სახის მთის ქანი.

გეოპოლიმერული მჭიდების შემადგენლობები და მათი ფიზიკურ-მექანიკური ტესტირების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. გეოპოლიმერული მჭიდების შემადგენლობები და მათი ფიზიკურ-მექანიკური ტესტირების შედეგები.

#	გეოპოლიმერული მჭიდის შემადგენლობა				სიმტკიცე კუმშვაზე, კგ/სმ ²	შენიშვნა
	ნაყარი წიდა, %	დანამატი, %	ფოსფორმჟავა, %	წყალი (100 %-ის ზემოთ), მლ		
1	100	–	85%-იანი – 100	–	–	ნიმუშები ვერ დაყალიბდა სწრაფი შეკვრის გამო
2	80	ბაზალტი–20	85%-იანი – 100	–	–	
3	60	ბაზალტი–40	85%-იანი – 100	–	–	
4	100	–	65%-იანი – 80	–	–	
5	100	–	65%-იანი – 80	–	–	
6	100	–	65%-იანი – 80	60	–	
7	80	ქვიშა–20	65%-იანი – 80	60	75	ფოროვანი ნიმუშები
8	60	ქვიშა–40	65%-იანი – 80	60	96	

ექსპერიმენტების პროცესში ნაყარი წიდის და 85 %-იანი კონცენტრაციის ფოსფორმჟავის ურთიერთქმედებას თან ახლდა სითბოს ინტენსიური გამოყოფა და სწრაფი შეკვრა, რაც მაგნეტიტს და ფოსფორმჟავას შორის მიმდინარე რეაქციების შედეგია. ეს კი რიგ შემთხვევებისა ნიმუშების დაყალიბებას შეუძლებელს ხდიდა (ნიმუშები # 1, 2 და 3).

შემდეგი სერია ჩატარდა 65 %-იანი კონცენტრაციის ფოსფორმჟავაზე (ნიმუშები # 4, 5 და 6). # 6 ნიმუში 60 მლ წყლის დამატებით მომზადდა. აქაც იგივე განმეორდა. მხოლოდ # 7 და 8 ნიმუშების დაყალიბება მოხერხდა.

დაყალიბდა $20 \times 20 \times 20$ მმ ზომის ნიმუშები, რომელთა ფორმიდან ამოღება მოხდა დაყალიბებიდან მესამე დღეს. ნიმუშები ფორმიდან ამოღების შემდეგ დაექვემდებარა თერმოდამუშავებას შემდეგი რეჟიმით: 80°C -ზე დაყოვნება 20 სთ განმავლობაში და გაგრილების შემდეგ გამოიკადა წნეხზე.

წყლის სწრაფი აორთქლების თავიდან ასაცილებლად ნიმუშები ფორმებთან ერთად 3 დღელამის განმავლობაში იფუთებოდა პოლიეთილენის პაკეტში. შემდეგ პაკეტი შორდებოდა და ნიმუშები გადიოდნენ თერმოდამუშავებას ზემოხსენებული რეჟიმით.

მიღებული იქნა ფოროვანი ნიმუშები. # 7 ნიმუშის სიმკვრივემ შეადგინა 0.68 გ/სმ^3 (680 კგ/მ^3), ხოლო # 8 ნიმუშის – 0.720 გ/სმ^3 (720 კგ/მ^3). **სურათზე 3** წარმოდგენილია ნიმუში # 8.



სურათი 3. გეოპოლიმერული მჭიდა მასალა ნაყარი წიდის, ქვიშისა და ფოსფორმჟავას საფუძველზე (ნიმუში # 8).

გარდა სიმტკიცისა, მიღებული მასალების ტესტირება ჩატარდა თბოგამტარობაზე. თბოგამტარობა განისაზღვრა ხელსაწყოზე ИТП-МГ4 “100”.

სითბოგამტარობის კოეფიციენტმა შეადგინა # 7 ნიმუშისთვის – 0.098, ხოლო # 8 ნიმუშისათვის – 0.115 ვტ/მ·კ, მაშინ როდესაც მსუბუქი ბეტონის სითბოგამტარობის კოეფიციენტი მერყეობს 0.20-დან 0.52 ვტ/მ·კ-მდე.

3. დასკვნა

ამრიგად, ნაყარი წიდის და ქვიშის კომპოზიციაზე ფოსფორმჟავას დამატებით მიღებულ იქნა თბოსაიზოლაციო ფოროვანი გეოპოლიმერული მჭიდა მასალები. ნაყარი წიდის და ქვიშის თანაფარდობის შერჩევით შესაძლებელია მჭიდის თვისებების, მაგალითად, ფორიანობისა და სიმტკიცის მართვა. შემდგომი კვლევები მიმართული უნდა იყოს ახალი კომპოზიციების გამოსავლენად.

გეოპოლიმერების მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება მაგნეტიტის საფუძველზე ფართო პერსპექტივას გაუხსნის რკინით მდიდარი საწარმოო ნარჩენების, მაგალითად,

მეტალურგიული ნაყარი წიდების გამოყენებას, რაც ეკოლოგიური სიტუაციის გაუმჯობესებასაც წაადგება.

მადლიერება

კვლევა განხორციელდა შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მხარდაჭერით (საგრანტო პროექტი # FR-18-783).

დამოწმებანი

- [1] L. A. Alves, A. Nogueira, E. Vazquez, S. Barros. A bibliographic historical analysis on geopolymers as a substitute for portland cement. *Key Eng. Mater.*, 2020, 834, 127-131.
- [2] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer. Geopolymer technology: The current state of the art. *J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 2917-2933.
- [3] J. Davidovits. 30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. In: *Proceedings of the Conference Geopolymer 2002*, 2002, Saint-Quentin, 1-9.
- [4] J. Davidovits. Review. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2017, 8, 3, 335-350.
- [5] В. Д. Глуховский, В. А. Пахомов. Шлакощелочные цементы и бетоны, 1978, Киев, Будівельник.
- [6] M. L. Gualtieri, M. Romagnolia, A. F. Gualtieri. Preparation of phosphoric acid-based geopolymer foams using limestone as pore forming agent – Thermal properties by *in situ* XRPD and Rietveld refinements. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35, 11, 3167-3178.
- [7] A. S. Wagh. Chemically bonded phosphate ceramics – A novel class of geopolymers. *Ceram. Trans.*, 2005, 165, 107-116.
- [8] M. L. Gualtieri, M. Romagnoli, S. Pollastri, A. F. Gualtieri. Inorganic polymers from laterite using activation with phosphoric acid and alkaline sodium silicate solution: Mechanical and microstructural properties. *Cement & Concrete Res.*, 2015, 67, 259-270.
- [9] D. S. Perera, J. V. Hanna, J. Davis, M. G. Blackford, B. A. Latella, Y. Sasaki, E. R. Vance. Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials. *J. Mater. Sci.*, 2008, 43, 6562-6566.
- [10] L.-P. Liu, X.-M. Cui, S.-H. Qiu, J.-L. Yu, L. Zhang. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. *Appl Clay Sci.*, 2010, 50, 600-603.
- [11] X. Wu, J. Gu. Inorganic resin compositions, their preparation and use thereof. U.S. Patent US6103007A, 15 August 2000.
- [12] A. Katsiki, T. Hertel, T. Tysmans, Y. Pontikes, H. Rahier. Metakaolinite phosphate cementitious matrix: Inorganic polymer obtained by acidic activation. *Materials*, 2019, 12 (3), 442, 1-15.
- [13] D. S. Perera, J. V. Hanna, J. Davis, M. G. Blackford, B. A. Latella, Y. Sasaki, E. R. Vance. Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials. *J. Mater. Sci.*, 2008, 43, 6562-6566.

- [14] H. K. Tchakoute, C. H. Ruscher. Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study. *Appl. Clay Sci.*, 2017, 140, 81-87.
- [15] S. Louati, S. Baklouti, B. Samet. Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kaolinitic clay. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2016, 2016, 2359759, 1-7.
- [16] H. Celerier, J. Jouin, V. Mathivet, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol. Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers. *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, 493, 94-98.
- [17] H. Douiri, S. Louati, S. Baklouti, M. Arous, Z. Fakhfakh. Enhanced dielectric performance of metakaolin- H_3PO_4 geopolymers. *Mater. Lett.*, 2016, 164, 299-302.
- [18] Y. Han, X. Cui, X. Lv, K. Wang. Preparation and characterization of geopolymers based on a phosphoric-acid-activated electrolytic manganese dioxide residue. *J. Clean. Prod.*, 2018, 205, 488-498.
- [19] A. V. Sarukhanishvili, L. Shashek, E. V. Shapakidze, I. A. Sarukhanishvili. Waste materials from the production of electrolytic manganese dioxide in the glass-container industry. *Glass Ceram.*, 1992, 49, 161-163.
- [20] F. F. Wu, X. P. Li, H. Zhong, S. Wang. Utilization of electrolytic manganese residues in production of porous ceramics. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2016, 13, 511-521.
- [21] B. Du, C. B. Zhou, Z. K. Luan, N. Duan. Preparation and characteristics of steam-autoclaved bricks produced from electrolytic manganese solid waste. *Constr. Build. Mater.*, 2014, 50, 291-299.
- [22] A. S. Wagh. Recent progress in chemically bonded phosphate ceramics. *ISRN Ceram.*, 2013, 2013, 983731, 1-20.
- [23] A. S. Wagh, S. Y. Jeong. Chemically bonded phosphate ceramics: III. Reduction mechanism and its application to iron phosphate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, 86, 1850-1855.
- [24] Н. А. Ерошкина, М. О. Коровкин. Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов, 2014, Пенза, Издательство Пензенского Государственного университета архитектуры и строительства.
- [25] ე. შაფაკიძე, მ. ნადირაშვილი, ვ. მაისურაძე, ი. გეჯაძე, ე. ხუჭუა, თ. პეტრიაშვილი. ახალი სახის მჭიდრების – გეოპოლიმერების მიღების შესაძლებლობის კვლევა ბრძმედის ნაყარი წილის და ბუნებრივი ქანის საფუძველზე. საქართველოს მეცნ. ეროვ. აკად. მაცნე (ქიმიის სერ.), 2016, 42, 2, 206-211.
- [26] E. Shapakidze, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, M. Avaliani, T. Petriashvili. Geopolymers – The future alternative to portland cement. In: Abstracts of the 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, 2019, Batumi, TSU – BSU, 96-96.
- [27] E. Shapakidze, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, M. Avaliani, T. Petriashvili. Production of geopolymer binders using local raw materials. Abstracts of the 5th International Scientific-Practical Conference on Up-to-Date Problems of Geology: Power of Geology is the Precondition for Regeneration of Economics, 2019, Georgian Technical University, 125-127.
- [28] ე. შაფაკიძე, მ. ავალიანი, მ. ნადირაშვილი, ვ. მაისურაძე, ი. გეჯაძე, თ. პეტრიაშვილი. გეოპოლიმერული მჭიდა მასალების მიღება თერმულად მოდიფიცირებული საქართველოს თიხოვანი ქანების საფუძველზე. *Nano Studies*, 2020, 20, 43-52.

- [29] Р. Е. Схвитаридзе, А .В. Саруханишвили, О. В. Долидзе, Г. О. Долидзе. Практика использования отвального доменного шлака в качестве минеральной добавки в производстве цемента. Труды ГТУ, 2005, 4 (458), 114-120.
- [30] Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер. Аналитическая химия. Проблемы и подходы (В двух томах), Том I, 2004, Москва, Мир.