

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.041

РАЗРАБОТКА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Ольга Юрьевна Голубева¹, Андрей Александрович Алексеев²,
Юлия Александровна Аликина³, Елена Юрьевна Бразовская⁴**

^{1–4}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова
(филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС), Санкт-Петербург, Россия

¹olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

²andre_alekseev_2017@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1582-3248>

³morozowa_u_a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1133-2951>

⁴lenchik19.10.92@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6516-0417>

Аннотация

Представлены результаты исследования возможности получения геополимерных материалов на основе природных алюмосиликатов (каолина и бентонита) отечественных месторождений и золы уноса. Изучен процесс геополимеризации и перекристаллизации алюмосиликатного сырья в условиях его щелочной активации при различных соотношениях тв/ж и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Исследованы механическая прочность на сжатие и изгиб, а также химическая стойкость полученных материалов в кислой и щелочных средах. Показаны перспективы их использования для получения конструкционных и функциональных материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова:

геополимеры, каолин, бентонит, зола уноса, цеолиты, механическая прочность, химическая стойкость

Благодарности:

авторы благодарят компанию ООО «Бентонит Хакасии» за предоставление образцов бентонитовой глины.

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>.

Для цитирования:

Разработка геополимерных материалов широкого назначения с использованием минерально-сырьевой базы Российской Федерации / О. Ю. Голубева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 232–237. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.041.

Original article

DEVELOPMENT OF GEOPOLYMERIC MATERIALS FOR A WIDE RANGE OF APPLICATIONS USING THE MINERAL RESOURCE BASE OF THE RUSSIAN FEDERATION

Olga Yu. Golubeva¹, Andrey A. Alekseev², Yulia A. Alikina³, Elena Yu. Brazovskaya⁴

^{1–4}Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry (branch of the National Research Center
“Kurchatov Institute”—PNPI-ICS), St. Petersburg, Russia

¹olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

²andre_alekseev_2017@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1582-3248>

³morozowa_u_a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1133-2951>

⁴lenchik19.10.92@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6516-0417>

Abstract

The article presents the results of studying the possibility of obtaining geopolymer materials based on natural aluminosilicates (kaolin and bentonite) and fly ash. The process of geopolymerization and recrystallization of aluminosilicate raw materials under conditions of its alkaline activation at various solid/liquid and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios was studied. The mechanical compressive and bending strength, as well as the chemical resistance of the obtained materials in acidic and alkaline environments were investigated. The prospects for using the obtained materials to obtain structural and functional materials with specified properties were shown.

Keywords:

geopolymers, kaolin, bentonite, fly ash, zeolites, mechanical strength, chemical resistance

Acknowledgments:

The authors would like to thank Bentonite of Khakassia LLC for providing bentonite clay samples.

Funding:

The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>, state task on the topic of research No FMEZ-2022-0017.

For citation:

Development of geopolymer materials for a wide range of applications using the mineral resource base of the Russian Federation / O. Yu. Golubeva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 232–237. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.041.

Введение

В настоящее время одной из важнейших задач является решение проблемы импортозамещения и развития технологического суверенитета Российской Федерации. Российская минерально-сырьевая база является фундаментом экономики страны и ее естественным конкурентным преимуществом на долгосрочную перспективу, что позволяет утверждать, что указанная проблема будет успешно решена. В последние годы экологичные материалы находятся в центре внимания мировых исследований. Одним из примеров таких материалов являются геополимеры, представляющие собой синтетические неорганические полимеры, получаемые путем щелочной или кислотной активации алюмосиликатного сырья [1; 2].

Интерес к геополимерам объясняется прежде всего потребностью поиска новых экологически чистых материалов, выделяющих меньше CO_2 , чем при производстве традиционного портландцемента, на долю которого приходится 7 % мировых антропогенных выбросов углекислого газа в атмосферу. Благодаря относительно низким температурам получения дегидратированных алюмосиликатов (700–900 °C) и простой технологии синтеза геополимеров снижаются затраты на энергоресурсы и уменьшаются выбросы CO_2 . При получении геополимеров может быть использовано как природное сырье, так и техногенные отходы (зола уноса, доменный шлак), которые не подвергаются термообработке, что еще больше удешевляет их производство.

Геополимеры обладают ценными свойствами, такими как: высокая прочность на сжатие и изгиб, химическая стойкость, устойчивость к циклическому замораживанию и оттаиванию (что делает возможным применение данных материалов в условиях арктического и субарктического климата), огнестойкость, возможность варьирования модуля упругости и реологических свойств геополимерного материала, высокие гидроизоляционные характеристики, возможность получения пористых материалов, что открывает широкие перспективы для их промышленного внедрения. Немаловажное значение для развития данного направления имеет возможность использования отечественного дешевого природного и техногенного алюмосиликатного сырья. Так, в России первичные каолины добываются на 7 месторождениях, вторичные — на 12, имеется 22 месторождения бентонитовых глин, 4 разрабатываемых месторождения цеолитов и 14 месторождений тальковых руд. В настоящее время отсутствуют научно-обоснованные подходы к подбору технологических параметров при получении геополимерных материалов с использованием минеральных ресурсов Российской Федерации. В свою очередь, недостаточная изученность процесса формирования геополимеров усложняет прогнозирование их эксплуатационных свойств, что лимитирует широкое внедрение таких материалов в технику и промышленность.

Целью работы является изучение процессов геополимеризации и получение материалов с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами с использованием различного природного (каолинит, бентонит) и техногенного (зола уноса) силикатного сырья Российской Федерации.

Результаты

Схема технологии получения геополимеров и их основные характеристики представлены на рис. 1. В качестве исходных веществ для синтеза образцов с заданными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ были использованы следующие реактивы: природный каолин марки КР-1 (каолин обогащенный ГОСТ 19608-84 ООО, «Нева-Реактив», Россия), бентонит природный (месторождение «10-й Хутор», Хакасия), зола уноса (Россия), гидроксид натрия (ЧДА, ЗАО «ВЕКТОН», Россия), жидкое стекло (тех. ч., АО «ЛенРеактив», Россия, с массовым содержанием SiO_2 и Na_2O 30,8 и 11,3 % соответственно).

Синтез образцов включал несколько стадий. Сначала осуществлялась термоактивация исходных каолина и бентонита при 750 и 850 °С соответственно в течение 2 ч. Затем проводилось смешение термоактивированных материалов с раствором щелочного активатора заданного состава и формование полученной смеси и отверждение образцов при температуре 25 °С в эксикаторе над насыщенным раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для обеспечения постоянного значения относительной влажности воздуха, равной 99,8 %. Время отверждения для всех образцов составляло 5 сут с последующей сушкой отвержденных образцов при температуре 60 °С в течение 2 сут. Щелочной активатор для синтеза геополимеров был получен путем смешения растворов жидкого стекла и гидроксида натрия, концентрация которого составляла 10 моль/л. Массовая доля жидкого стекла в составе щелочного активатора варьировалась от 0 до 90 % мас. с шагом в 10 %.

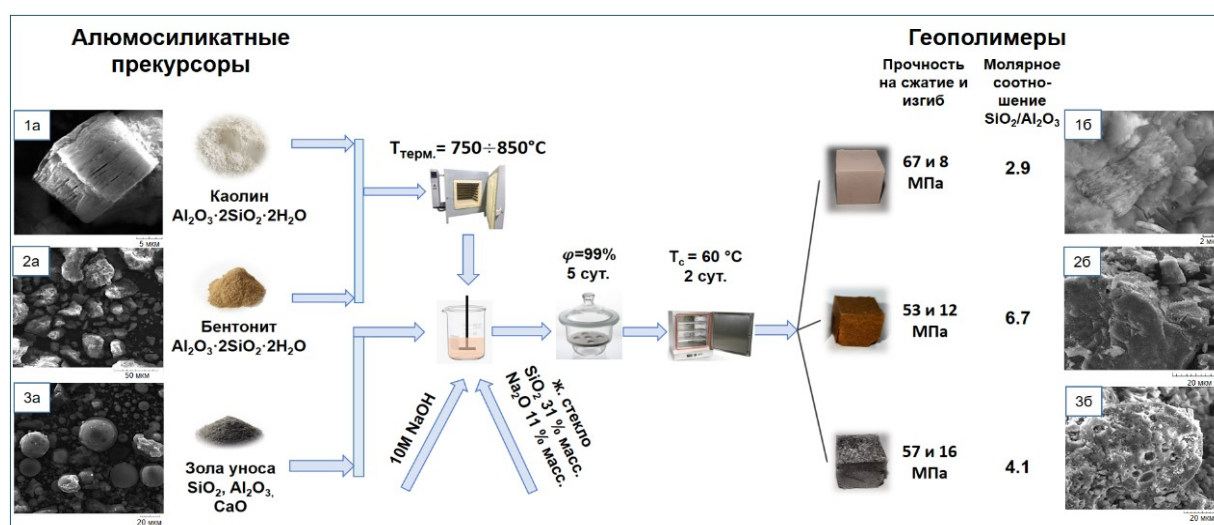


Рис. 1. Схема получения геополимерных материалов и их основные характеристики

Перемешивание геополимерной пасты осуществлялось вручную в течение 15 мин до полной гомогенизации реакционной смеси. Для отверждения образцов были использованы кубические силиконовые формы размером $10 \times 10 \times 10$ мм и формы $20 \times 10 \times 6$ мм для измерения прочности на сжатие и трехточечный изгиб соответственно.

Полученные образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции (дифрактометр MAXima X XRD-7000, CuK_α -излучение, режим работы — 40 кВ/30 мА, диапазон измерений $2\theta = 2\text{--}70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$), сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega 3SBH (Чехия), с энергодисперсионным микроанализатором (Oxford Instruments, Великобритания). Прочность на сжатие и изгиб образцов геополимеров определяли на испытательной машине AG-X Plus (Shimadzu, Япония). Скорость нагружения при испытании на сжатие составляла 10 мм/мин.

Согласно результатам рентгенофазового анализа исходного сырья, бентонит представлен следующими минеральными фазами: монтмориллонит, каолинит, кварц, анортит, мусковит и гематит. Термоактивация приводит к исчезновению рефлексов монтмориллонита, каолинита и мусковита, в то время как анортит, гематит и кварц сохраняют свою дифракционную картину. На рентгеновской дифрактограмме метакаолина в связи с разрушением кристаллической структуры каолинита наблюдается аморфное гало в области углов $20\text{--}30^\circ 2\theta$. Зола уноса характеризуется наличием аморфной фазы, а также присутствием кристаллических фаз кварца, гематита и муллита.

Морфология частиц каолинита соответствует типичной пластинчатой структуре с псевдогексагональной формой (см. рис. 1, 1a). Пластинки характеризуются упорядоченным расположением слоев, а их размер варьируется в диапазоне от 1 до 25 мкм. По данным EDX-анализа (таблица), в составе каолинита идентифицированы примеси Fe_2O_3 , TiO_2 и K_2O . Частицы исходного бентонита характеризуются неправильной формой и широким распределением

частиц по размерам от 1 до 200 мкм (см. рис. 1, 2а). Микросферы золы уноса имеют гладкую остеклованную поверхность. По строению отмечаются как однородные частицы, состоящие полностью из стеклофазы, так и гетерогенные, внутренняя часть которых сложена минеральными и коксовыми зернами.

Результаты EDX-анализа алюмосиликатного сырья

Алюмосиликат	Массовое содержание оксида, мас. %								SiO ₂ /Al ₂ O ₃ мол.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
Каолин	55,3±0,4	43,2±0,3	—	—	—	—	1,3±0,4	0,10±0,04	2,2
Метакаолин	55,2±0,3	43,7±0,4	—	—	—	—	0,7±0,4	0,10±0,04	2,2
Бентонит	60,0±0,3	19,2±0,3	2,2±0,1	3,2±0,1	1,6±0,1	2,6±0,3	9,2±0,3	1,0±0,1	5,1
Метабентонит	59,8±0,3	19,4±0,3	2,3±0,1	3,1±0,1	1,3±0,1	2,4±0,4	8,8±0,2	1,2±0,1	5,1
Зола уноса	48,6±1,4	24,7±2,2	2,0±0,2	1,9±0,2	1,3±0,2	1,7±0,3	18,2±1,5	0,9±0,3	3,3

Изучение полученных геополимеров методом рентгенофазового анализа показало, что при определенных соотношениях SiO₂/Al₂O₃ происходит перекристаллизация алюмосиликатного сырья с образованием цеолитов. Так, установлено, что из метакаолина при соотношениях SiO₂/Al₂O₃ 2,0 и 2,3 образуются цеолиты NaA и NaY, что сказывается на механических свойствах получаемых материалов.

Исследования механической прочности (рис. 2, 3) полученных материалов показали, что при низких соотношениях SiO₂/Al₂O₃ ($\leq 2,6$ для каолина, $\leq 5,6$ для бентонита и $\leq 3,3$ для золы уноса) образуются геополимеры, обладающие наименьшей прочностью (до 15 МПа). Это явление может быть связано с перекристаллизацией алюмосиликатных прекурсоров, в результате которой образуются цеолиты. Наибольшая прочность на сжатие для геополимеров достигается при следующих значениях: геополимеры на основе метакаолина — 67 МПа при SiO₂/Al₂O₃ = 2,9; геополимеры на основе метабентонита — 96 МПа при SiO₂/Al₂O₃ = 6,3 и геополимеры на основе золы уноса — 68 МПа при SiO₂/Al₂O₃ = 4,1

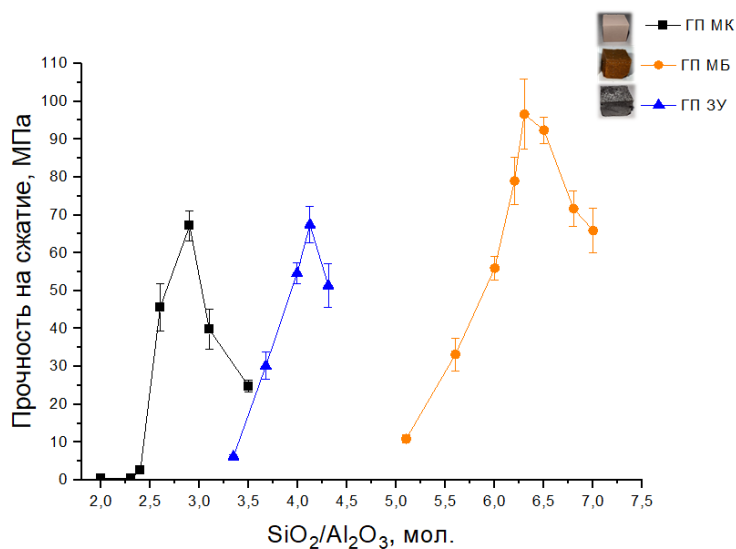


Рис. 2. Прочность на сжатие геополимеров на основе различных алюмосиликатных прекурсоров: ГП МК — геополимеры на основе метакаолина; ГП МБ — геополимеры на основе метабентонита; ГП ЗУ — геополимеры на основе золы уноса

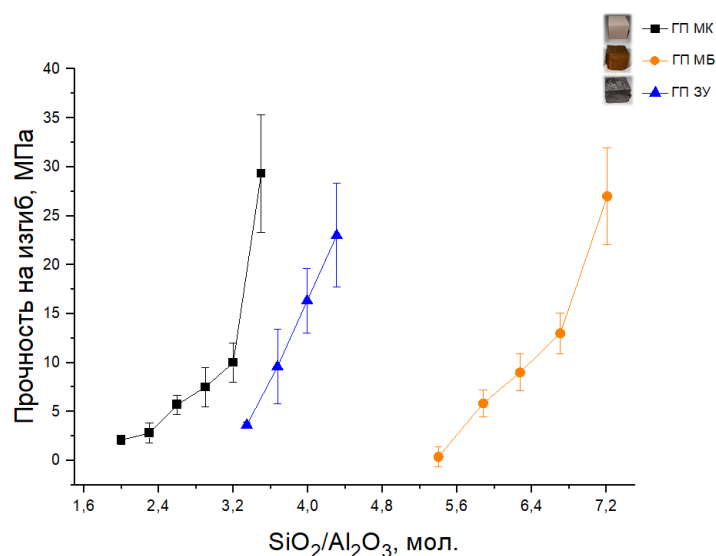


Рис. 3. Прочность на изгиб геополимеров на основе различных алюмосиликатных прекурсоров

Значения соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при которых достигается наибольшая прочность на сжатие зависит от ряда факторов: удельной поверхности, размеров частиц, химического состава алюмосиликатных прекурсоров, соотношения тв/ж. При максимальных значениях прочности на сжатие образуется наибольшее количество аморфной фазы геополимера. После достижения указанных соотношений прочность начинает снижаться на 20–50 %, что обусловлено недостаточной степенью завершенности реакции геополимеризации.

Исследования химической стойкости (рис. 4) полученных образцов в щелочной и кислой среде показали высокую устойчивость геополимеров на основе метакеолинита в щелочной среде. В кислой среде более устойчивыми являются геополимеры на основе метабентонита и золы уноса.

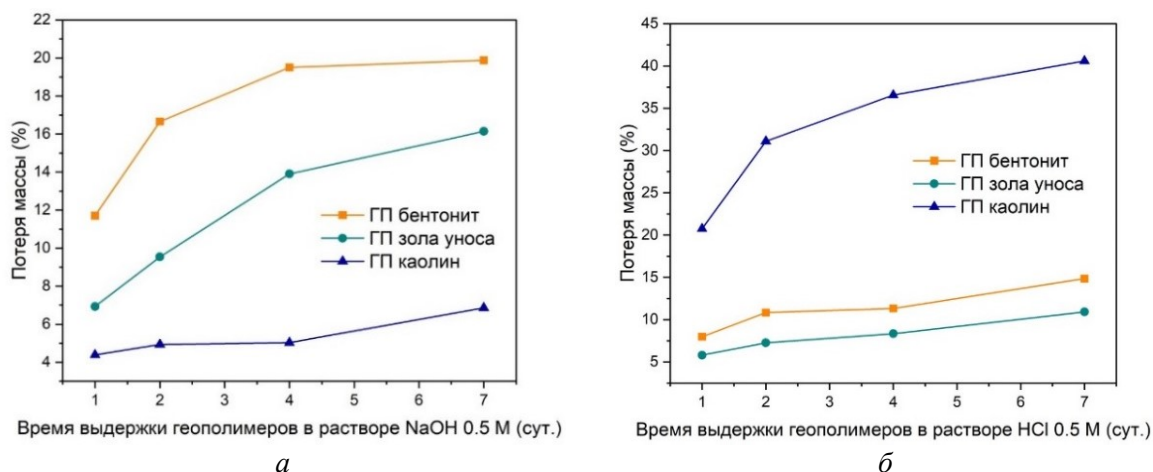


Рис. 4. Результаты исследования химической стойкости образцов:
а — в щелочной среде; б — в кислой среде

Выводы

Установлены закономерности формирования геополимеров на основе каолина, бентонита и золы уноса. Показана возможность получения высокопрочных (прочность на сжатие до 96 МПа, прочность на изгиб до 30 МПа) и химически стойких материалов из природного и техногенного

алюмосиликатного сырья. Полученные материалы могут стать основой экологичных и экономически рентабельных конструкционных и функциональных материалов с заданным комплексом свойств — высокой механической прочностью, кислото- и щелочестойкостью.

Список источников

1. Davidovits J. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement // *J. Materials Education*. 1994. V. 16. P. 91–139.
2. Аликина Ю. А., Алексеев А. А., Голубева О. Ю. Геополимерные материалы: проблемы, достижения и перспективы // *Журнал прикладной химии*. 2024. Т. 97, № 2. С. 114–131.31.

References

1. Davidovits J. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. *J. Materials Education*, 1994, V. 16, pp. 91–139.
2. Alikina Yu. A., Alekseev A. A., Golubeva O. Yu. Geopolimernye materialy: problemy, dostizheniya i perspektivy [Geopolymer materials: problems, achievements and prospects]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2024, vol. 97, No. 2, pp. 114–131.31. (In Russ.).

Информация об авторах

О. Ю. Голубева — доктор химических наук, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник;

А. А. Алексеев — аспирант, младший научный сотрудник;

Ю. А. Аликина — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Е. Ю. Бразовская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

O. Yu. Golubeva — DSc (Chemistry), Head of Laboratory, Principal Researcher;

A. A. Alekseev — Postgraduate Student, Research Assistant;

Yu. A. Alikina — PhD (Chemistry), Researcher;

E. Yu. Brazovskaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 19.05.2025; одобрена после рецензирования 09.06.2025; принята к публикации 23.06.2025.
The article was submitted 19.05.2025; approved after reviewing 09.06.2025; accepted for publication 23.06.2025.