

Научная статья
УДК 666.9
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.043

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГЕОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ-УНОСА, НЕФЕЛИНА И РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

**Екатерина Алексеевна Кругляк¹, Елена Владимировна Калинкина²,
Алла Геннадьевна Иванова³, Александр Михайлович Калинин⁴**

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹e.kruglyak@ksc.ru

²e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>

³a.ivanova@ksc.ru

⁴a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

Аннотация

В статье приведены результаты исследований по влиянию способа отбора золы, состава исходных компонентов и режимов твердения на прочность композиционных геополимеров, приготовленных на основе золы Апатитской ТЭЦ, нефелина и раствора NaOH с применением механоактивации.

Ключевые слова:

геополимеры, зола Апатитской ТЭЦ, нефелиновый концентрат, механоактивация

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2024-0059.

Для цитирования:

Композиционные геополимеры на основе золы-уноса, нефелина и раствора гидроксида натрия / Е. А. Кругляк [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 253–258. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.043.

Original article

COMPOSITE GEOPOLYMERS BASED ON FLY ASH, NEPHELINE AND SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

Ekaterina A. Kruglyak¹, Elena V. Kalinkina², Alla G. Ivanova³, Alexander M. Kalinkin⁴

^{1–4}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre

“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

¹e.kruglyak@ksc.ru

²e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>

³a.ivanova@ksc.ru

⁴a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

Abstract

The article examines how the method of ash selection, the composition of the initial components and curing modes affect the strength of composite geopolymers prepared on the basis of ash from the Apatity Thermal Power Plant, nepheline and NaOH solution using mechanical activation.

Keywords:

geopolymers, ash from Apatity Thermal Power Plant, nepheline concentrate, mechanical activation

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2024-0059.

For citation:

Composite geopolymers based on fly ash, nepheline and sodium hydroxide solution / E. A. Kruglyak [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 253–258. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.043.

Введение

Геополимерные вяжущие стали одним из ключевых направлений исследований в области строительных материалов благодаря широкой сырьевой базе, низкому энергопотреблению, экологичности и отличным физико-механическим характеристикам [1; 2]. Геополимеры (ГП), получаемые путем

щелочной активации алюмосиликатных прекурсоров, таких как промышленные отходы или побочные продукты, например зола сжигания угля или алюмосиликатные минералы, представляют собой перспективные альтернативные вяжущие, способные заменить портландцемент во многих сферах применения [3]. В Отделе технологии силикатных материалов ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН исследуются геополимерные цементы, для получения которых применяются отходы промышленных предприятий, расположенных в Мурманской области. Техногенное алюмосиликатное сырье (в частности, низкокальциевые золы ТЭЦ) не всегда обладает достаточной реакционной способностью. Для ее повышения по отношению к щелочному агенту и, следовательно, для улучшения характеристик ГП хорошо зарекомендовавшим себя методом является механическая активация (МА) [4].

Ранее нами были получены данные, обосновывающие возможность использования нефелина, входящего в состав хвостов флотации апатитнефелиновых руд Хибинского массива, в качестве компонента геополимерного вяжущего наряду с золоотходами Апатитской ТЭЦ (АТЭЦ). Синтезированы геополимеры, содержащие лежалую золу «Т» (золошлаковую смесь), отобранную из золоотвала АТЭЦ, и нефелиновый концентрат (НК), с применением предварительной МА при использовании в качестве затворителя раствора гидроксида натрия [5]. Были рассмотрены различные условия МА (раздельный и совместный помол), разные режимы твердения (нормальное твердение и с применением гидротермальной обработки — ГТО), а также влияние количества добавки НК к смеси. В данной работе для сравнения изучена аналогичная композиция на золе уноса «У», отобранной на АТЭЦ «всухую», то есть без применения гидроудаления.

Результаты

В качестве прекурсоров для синтеза ГП использовали золу уноса «У» АТЭЦ и НК производства АО «Апатит». Химический состав золы «У» и НК представлен в таблице. Для сравнения в таблице приведен состав золы гидрозолоудаления «Т», отобранной из золоотвала АТЭЦ [5]. Обе золы являются кислыми (класс F по классификации ASTM), основными компонентами которых являются оксиды кремния, алюминия и железа. Содержание оксида кальция не превышает 6 %, причем концентрация CaO в золе «У» почти втрое больше, чем в золе «Т».

Химический состав твердых компонентов, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	C	П. П. П.
Зола «У»	55,30	22,45	8,68	6,02	2,14	0,85	1,28	0,98	0,09	0,47	1,18	3,02
Зола «Т»	56,26	18,89	8,74	2,14	2,60	1,53	1,83	1,13	0,69	0,18	0,88	2,28
НК	43,37	29,48	2,90	0,84	0,27	12,7	9,01	0,27	—	—	—	1,13

Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном ускорении 40 g. Использовались стальные шары (диаметр 8 мм) в соотношении 6:1 к массе загрузки. Удельная поверхность измерялась методом воздухопроницаемости. Условия приготовления образцов и твердения были аналогичны использованному в работе [5]. Для определения вяжущих свойств механоактивированных композиций (время МА — 180 с), изготавливались образцы размером 1,41 × 1,41 × 1,41 см из теста пластичной консистенции. В качестве щелочного агента при синтезе ГП использовали раствор NaOH (расход — 6 % Na₂O по отношению к массе сырья). Водотвердое отношение равнялось 0,31—0,33. Геополимеры твердели на воздухе при относительной влажности 95–100 % и температуре 20 ± 2 °С (влажные или нормальные условия твердения). Кроме того, применяли ГТО (пропарку) при атмосферном давлении в пропарочной камере при 80–85 °С в течение 8 ч с последующим твердением во влажных условиях. Испытания на прочность проводились на гидравлическом прессе ПГМ-100МГ4-А (СКБ «Стройприбор», г. Челябинск).

Характер изменения удельной поверхности ($S_{уд}$) от времени МА для обеих зол примерно одинаков (рис. 1). Наиболее интенсивное измельчение зол и НК происходит на начальном этапе (0–120 с МА), далее рост $S_{уд}$ замедляется. При продолжительности МА 180 с удельные поверхности зол составляют 700–800 м²/кг, а НК — 1 100 м²/кг. Эта продолжительность МА выбрана в качестве

«рабочей», так как при меньшем времени обработки в АГО-2 золы и их смеси с НК обладают слабыми вяжущими свойствами. Более длительная МА связана с повышенными энергозатратами.

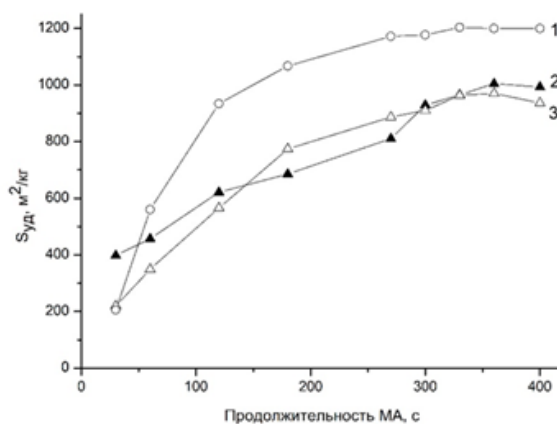


Рис. 1. Зависимость удельных поверхностей ($S_{уд}$) НК (1), зол «У» (2) и «Т» (3), измеренных методом воздухопроницаемости, от продолжительности МА

Прочность при сжатии ($R_{сж}$) ГП на основе ряда смесей (зола «У» + НК) при нормальном твердении в зависимости от количества добавки НК к золе приведена на рис. 2. При повышении содержания НК в смеси с золой «У» прочность для всех сроков твердения в целом возрастает, достигая максимума при 30 % НК. Для этой композиции $R_{сж}$ в возрасте 7, 28 и 180 сут равна 4,5; 19,4 и 22 МПа соответственно, что заметно больше аналогичных прочностей на бездобавочной золе. При дальнейшем увеличении содержания НК в смеси с золой «У» прочность ГП постепенно снижается (данные на рис. 2 не приведены), составляя для композиции (30 % зола «У» + 70 % НК) 2,3, 7,3 и 10,8 МПа после 7, 28 и 180 сут соответственно. На рис. 2 представлены также $R_{сж}$ ГП на основе смесей (зола «Т» + НК) при нормальном твердении [5]. Максимальная прочность ГП на золе «Т», твердеющих при нормальных условиях, соответствует композиции с 20 % НК. При этом в возрасте 7, 28 и 180 сут она достигает 3,6; 8,6 и 13,5 МПа, что ощутимо уступает наилучшим показателям для ГП на золе «У» при таких же сроках твердения. При дальнейшем «разбавлении» золы «Т» нефелином $R_{сж}$ снижается.

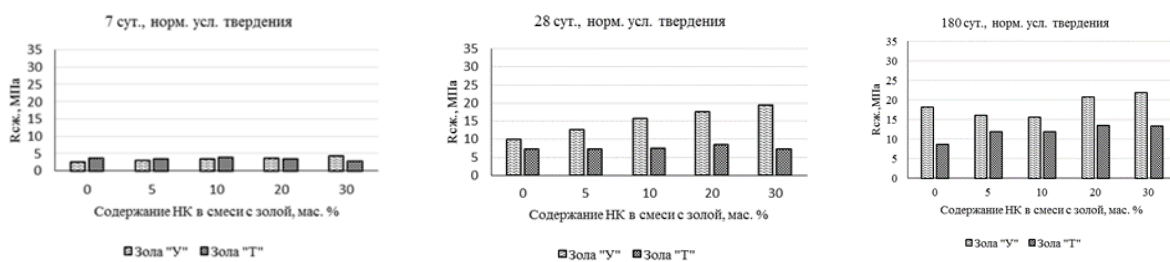


Рис. 2. Влияние содержания НК на прочность ГП на основе смесей зол «У» и «Т» с НК при различных сроках твердения (нормальные условия твердения). Время МА — 180 с

Как следует из данных рис. 3, пропарка благоприятно влияет на прочность композиционных геополимеров на золах «У» и «Т». $R_{сж}$ уже в возрасте 1 сут достигает повышенных значений, а ее дальнейший набор замедляется. Эта тенденция более четко выражена для образцов на золе «У» с добавками НК. Для ГП, синтезированных с применением ГТО, наблюдается отчетливый синергетический эффект с максимальной прочностью, соответствующей 30 % НК в смесях с золами «У» и «Т» (см. рис. 3). В шкале прочностей относительно ГП на бездобавочных золах нефелин

как активная добавка значительно более эффективен для золы «Т» по сравнению с золой «У». Наибольшая прочность в возрасте 28 сут при твердении с использованием пропарки для композиций на обеих золах наблюдается для ГП на основе смесей (70 % золы + 30 % НК) и составляет 30,4 МПа и 27,7 МПа в случае зол «У» и «Т» соответственно. Отмечается, что указанные $R_{сж}$ превышают прочности аналогичных ГП при нормальном твердении в 1,6 и 3,8 раз соответственно. При дальнейшем росте доли нефелина в смеси с золой «У» $R_{сж}$ геополимеров, полученных с использованием ГТО, также падает. Так, после 28 сут твердения такой ГП на смеси (30 % золы «У» + 70% НК) показал прочность 11,3 МПа.

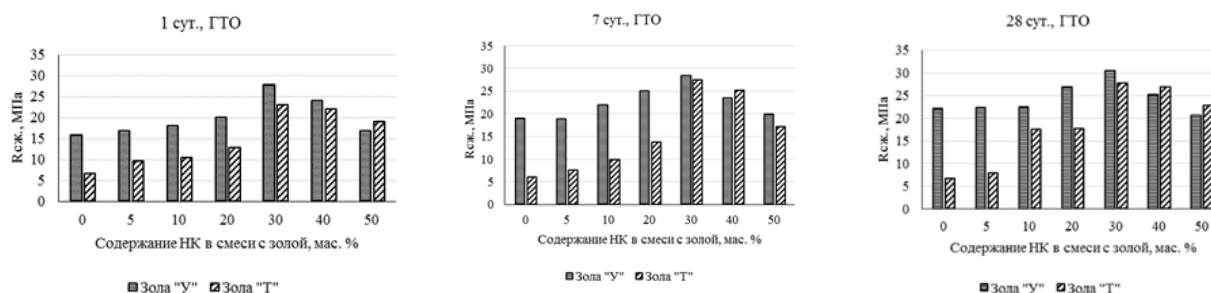


Рис. 3. Влияние содержания НК на прочность геополимеров на основе смесей зол «У» и «Т» с НК при различных сроках твердения (ГТО). Время МА — 180 с

При одинаковых условиях и сроках твердения прочности композиционных ГП с применением прекурсоров, содержащих менее 30 % НК, в случае золы «У» в целом заметно выше прочностей аналогичных ГП, синтезированных с использованием золы «Т» (см. рис. 2 и 3). С учетом рассмотренных выше характеристик зол «У» и «Т», по-видимому, это связано с повышенным содержанием Са в золе «У», который способствует росту $R_{сж}$. Также следует отметить, что при использовании ГТО для смесей, содержащих 30–50 % НК (для всех сроков твердения) прочности соответствующих ГП, полученных с использованием обеих зол, очень близки (см. рис. 3). Вероятно, это объясняется как снижением фактора различия в составе зол в связи с уменьшением их содержания в ГП, так и ростом влияния нефелина как активного компонента композиции, способного в результате растворения дополнительно обогащать жидкую фазу щелочными (натрием и калием) и основными структурообразующими элементами (кремнием и алюминием) геополимерной матрицы, а также выступать в роли микрозаполнителя.

На рисунке 4 в качестве примера приведены ИК-спектры механоактивированной смеси (70 % зола «У» + 30 % НК) и ГП на основе этой смеси, твердевшего с использованием пропарки. Для сравнения на рис. 5 представлены аналогичные ИК-спектры смеси (30 % зола «У» + 70 % НК) и соответствующего ГП.

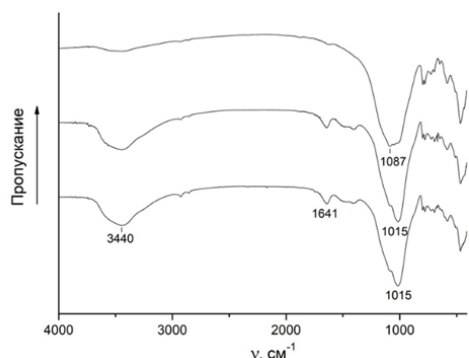


Рис. 4. ИК-спектры смеси (70 % зола «У» + 30 % НК) после 180 с МА (1) и геополимера на основе этой смеси, синтезированного с применением ГТО.

Продолжительность твердения:
2 — 7 сут; 3 — 28 сут

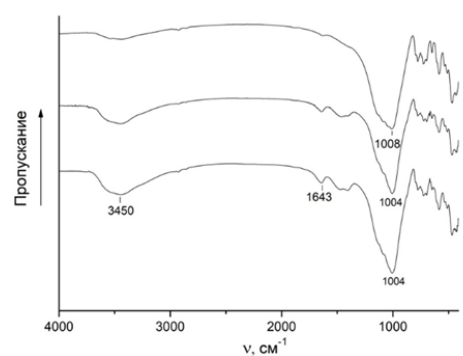


Рис. 5. ИК-спектры смеси (30 % зола «У» + 70 % НК) после 180 с МА (1) и геополимера на основе этой смеси, синтезированного с применением ГТО.

Продолжительность твердения:
2 — 7 сут; 3 — 28 сут

Заметные изменения в спектрах при геополимеризации происходят в области $1\,100\text{--}1\,000\text{ см}^{-1}$, где расположена полоса антисимметричных валентных колебаний Si-O-T ($T = \text{Al, Si}$). Максимум поглощения этой полосы для смеси (70 % зола + 30 % НК) соответствует $1\,087\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4), а для смеси (30 % зола + 70 % НК) — $1\,008\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5). В спектрах ГП эта полоса смещается в область низких частот, что обусловлено замещением Si на Al в геополимерной матрице в ходе щелочной активации. Величина этого сдвига может служить индикатором степени протекания реакции геополимеризации [6]. При сравнении спектров, представленных на рис. 4 и 5, отчетливо видно, что в согласии с приведенными выше данными по прочности указанный сдвиг для ГП на основе смеси (70 % зола + 30 % НК) существенно превышает аналогичное значение для ГП, синтезированного из смеси (30 % зола + 70 % НК).

Выводы

Синтезированы ГП на основе механоактивированных смесей низкокальциевой золы уноса АТЭЦ (зола «У») и НК при использовании в качестве затворителя раствора NaOH. Проведено сравнение прочностей композиционных ГП, полученных с использованием двух зол АТЭЦ: золы «У», отобранной «всухую», и золы «Т», хранившейся в золотвале (то есть подвергавшейся гидратации). Независимо от вида золы, срока и способа твердения (нормального или с применением пропарки) добавка НК к золам способствует росту прочностных показателей с максимальным проявлением синергетического эффекта при 20–30 % НК в смеси с золой. При дальнейшем повышении доли НК $R_{сж}$ уменьшается, что, по данным ИК-спектроскопии, объясняется уменьшением количества образовавшегося геополимерного геля. В сравнении с нормальным твердением пропарка существенно повышает $R_{сж}$ для композиционных ГП на обеих золах, особенно на ранних сроках твердения. По сравнению с золой «Т» содержащая повышенную долю Са зола «У» для синтеза ГП заметно более эффективна при содержании НК менее 30 %. Применение пропарки и повышение содержания НК до 30–50 % приводит фактически к выравниванию $R_{сж}$ для ГП на двух золах при одинаковой доле НК в сырьевой смеси. Наилучшая прочность (28 сут) для ГП на композициях (70 % золы + 30 % НК) для зол «У» и «Т» равна соответственно 30,4 и 27,7 МПа.

Список источников

1. Gaurav G., Kandpal S. C., Mishra D., Kotoky N. A comprehensive review on fly ash-based geopolymer: a pathway for sustainable future // *J. Sustain. Cement-Based Mater.* 2023. V. 13 (1). P. 100–144.
2. Provis J. L., van Deventer J. S. J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials // *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 2019. P. 779–805.
3. Passuello A., Rodríguez E. D., Hirt E., Longhi M., Bernal S. A., Provis J. L., Kirchheim A. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators // *Journal of Cleaner Production*. 2017. V. 166. P. 680–689.
4. Kumar S., Kumar R., Alex T. C., Bandopadhyay A., Mehotra S. P. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation // *Adv. Appl. Ceram.* 2007. V. 106. P. 120–127.
5. Калинкина Е. В., Кругляк Е. А., Иванова А. Г., Калинин А. М. Геополимерные материалы на основе механоактивированных композиций низкокальциевой золы ТЭЦ и нефелина // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки*. 2023. Т. 14 (4). С. 175–180.
6. Lee W. K. W., van Deventer J. S. J. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates // *Langmuir*. 2003. V. 19 (21), 8726–8734.

References

1. Gaurav G., Kandpal S. C., Mishra D., Kotoky N. A comprehensive review on fly ash-based geopolymer: a pathway for sustainable future. *Sustain. Cement-Based Mater.* 2023, vol. 13, no. 1, pp. 100–144.
2. Provis J. L., van Deventer J. S. J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 2019, pp. 779–805.
3. Passuello A., Rodríguez E. D., Hirt E., Longhi M., Bernal S. A., Provis J. L., Kirchheim A. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. *Cleaner Production*, 2017, vol. 166, pp. 680–689.

4. Kumar S., Kumar R., Alex T. C., Bandopadhyay A., Mehotra S. P Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation. *Adv. Appl. Ceram.*, 2007, vol. 106, pp. 120–127.
5. Kalinkina E. V., Kruglyak E. A., Ivanova A. G., Kalinkin A. M. Geopolymer materials based on mechanically activated compositions of low calcium fly ash and nepheline. *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences*, 2023, vol. 14, no. 4, pp. 175–180.
6. Lee W. K. W., van Deventer J. S. J. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 21, pp. 8726–8734.

Информация об авторах

Е. А. Кругляк — аспирант, инженер 1-й категории;

Е. В. Калинкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. Г. Иванова — ведущий инженер;

А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Kruglyak — Postgraduate Student, Engineer 1st category;

E. V. Kalinkina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. G. Ivanova — Leading Engineer;

A. M. Kalinkin — DSc (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.

The article was submitted 25.06.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.