

Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.030

## ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НИЗКОКАЛЬЦИЕВОЙ ЗОЛЫ ТЭЦ И НЕФЕЛИНА

**Елена Владимировна Калинин<sup>1</sup>, Екатерина Алексеевна Кругляк<sup>2</sup>, Анна Геннадьевна Иванова<sup>3</sup>, Александр Михайлович Калинин<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*  
<sup>1</sup>*e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>*

<sup>2</sup>*e.krugliak@ksc.ru*

<sup>3</sup>*a.ivanova@ksc.ru*

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

### Аннотация

Изучены процессы твердения геополимеров, содержащих низкокальциевую золу Апатитской ТЭЦ и нефелиновый концентрат, с применением предварительной механической активации при использовании в качестве затворителя растворов гидроксида натрия. Рассмотрено влияние различных факторов (продолжительность и условия механоактивации, состав смеси, концентрация раствора NaOH, условия твердения) на прочность при сжатии геополимеров.

### Ключевые слова:

зола ТЭЦ, нефелин, гидроксид натрия, геополимер

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0017.

### Для цитирования:

Геополимерные материалы на основе механоактивированных композиций низкокальциевой золы ТЭЦ и нефелина / Е. В. Калинин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 175–180. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.030

Original article

## GEOPOLYMER MATERIALS BASED ON MECHANICALLY ACTIVATED COMPOSITIONS OF LOW CALCIUM FLY ASH AND NEPHELINE

**Elena V. Kalinkina<sup>1</sup>, Ekaterina A. Kruglyak<sup>2</sup>, Alla G. Ivanova<sup>3</sup>, Aleksandr M. Kalinkin<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>*

<sup>2</sup>*e.krugliak@ksc.ru*

<sup>3</sup>*a.ivanova@ksc.ru*

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

### Abstract

The processes of hardening of geopolymers containing low-calcium Apatitskaya Thermal Power Plant fly ash and nepheline concentrate with the use of preliminary mechanical activation using sodium hydroxide solutions as an alkaline agent have been studied. The influence of various factors (duration and conditions of mechanical activation, composition of the mixture, concentration of NaOH solution, hardening conditions) on the compressive strength of geopolymers is considered.

### Keywords:

fly ash, nepheline, sodium hydroxide, geopolymer

### Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget state task topic of research for Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2022-0017.

### For citation:

Geopolymer materials based on mechanically activated compositions of low calcium fly ash and nepheline / E. V. Kalinkina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 175–180. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.030

## Введение

Среди путей утилизации отходов сжигания угля [1, 2] основным является строительная индустрия, в которой высококальциевые золы и шлаки применяются в качестве вяжущих, а низкокальциевые — как мелкозернистые заполнители бетонов. В последние годы интенсивные исследования проводятся еще в одном направлении — использовании зол для синтеза геополимеров, в том числе композиционных. Ключевым моментом синтеза геополимеров является растворение сырья в щелочной среде и последующая поликонденсация реакционноспособных оксидов кремния и алюминия с формированием алюмосиликатной матрицы с высокой прочностью структуры. Использование при синтезе геополимеров различных минеральных добавок позволяет управлять скоростью растворения алюмосиликатного сырья, а также структурой и физико-механическими свойствами получаемых композиционных материалов [3–6]. Для повышения реакционной способности золы по отношению к щелочному агенту и, следовательно, для улучшения характеристик геополимера хорошо зарекомендовавшим себя методом считают механическую активацию (МА) [7, 8]. Ранее в работе [9] нами были получены данные, обосновывающие возможность использования нефелина, входящего в состав хвостов флотации апатитонефелиновых руд Хибинского массива, в качестве компонента геополимерного вяжущего наряду с золоотходами Апатитской ТЭЦ (АТЭЦ). Цель данного исследования — изучение процессов твердения композиционных геополимеров, содержащих низкокальциевую золу АТЭЦ и нефелиновый концентрат (НК), с применением предварительной МА при использовании в качестве щелочного агента гидроксида натрия.

## Результаты

Химический состав золы и НК приведен в табл. 1. МА исходного сырья проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g с применением стальных барабанов и шаров диаметром 8 мм. В качестве щелочного агента при синтезе геополимеров использовали раствор NaOH. Условия эксперимента описаны в работе [10].

Таблица 1

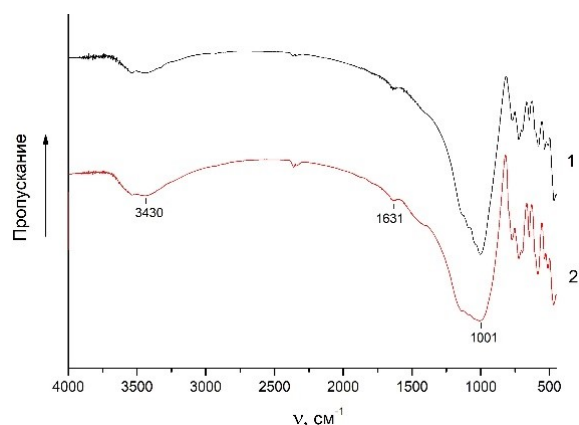
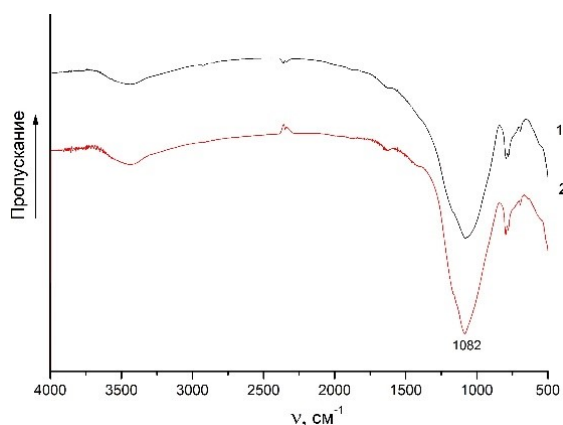
Химический состав низкокальциевой золы АТЭЦ и НК, мас. %

| Компонент | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | П. п. п. | Прочие |
|-----------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|----------|--------|
| Зола АТЭЦ | 56,26            | 18,39                          | 0,69 | 8,58                           | 2,14 | 2,60 | 4,04              | 1,32             | 1,13             | 0,32                          | 0,18            | 2,28     | 2,07   |
| НК        | 43,37            | 29,48                          | –    | 2,90                           | 0,84 | 0,27 | 12,7              | 9,01             | 0,27             | 0,03                          | –               | 1,13     | –      |

Исходная зола и смеси золы с НК без МА при воздействии на них воды практически не проявляют гидравлических свойств. Образцы, изготовленные из таких смесей, при формовании не схватываются и при помещении во влажные условия не твердеют. МА позволяет существенно увеличить реакционную способность исходной золы и нефелина, что ведет к появлению гидравлической активности вяжущей смеси [9].

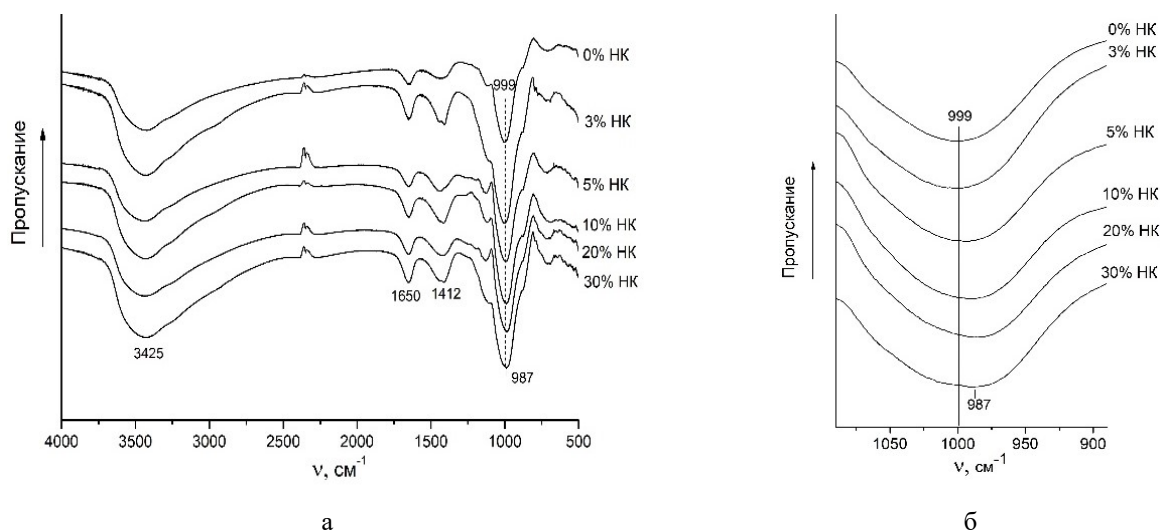
Согласно данным РФА (не приведены) при МА снижение интенсивностей рефлексов в рентгенограммах НК выражено в большей степени, чем для золы. Это объясняется разной твердостью нефелина (по шкале Мооса 5,5–6,0) и золы (7,0 и 6,3–7,5 для основных кристаллических компонентов золы — кварца и муллита — соответственно). Следовательно, при совместной обработке в мельнице механоактивирование НК, вероятно, происходит не только мелющими телами, но и частицами золы. При МА золы наблюдается увеличение интенсивности и сужение наиболее интенсивной полосы валентных колебаний Si(Al)O<sub>4</sub> тетраэдров в ИК-спектре в области 1100 см<sup>–1</sup> (рис. 1). Это указывает на процессы упорядочения в ближнем окружении кремния и алюминия под влиянием МА. В случае нефелина, наоборот, механическая обработка, видимо, приводит к разупорядочению структуры, о чем свидетельствует уширенное уширение соответствующей полосы (рис. 2).

Известно, что для получения высоких прочностей щелочеактивируемых цементов с активизатором NaOH предпочтительны автоклавные условия твердения. В виду отсутствия у нас автоклавного оборудования изучение влияния МА и других параметров на прочность образцов проводили при нормальном (влажном) твердении и гидротермальной обработке (ГТО-пропарке).



**Рис. 1.** ИК-спектры исходной золы (1) и после 180 с МА (2)    **Рис. 2.** ИК-спектры исходного НК (1) и после 180 с МА (2)

1. Нормальные (влажные) условия твердения. Согласно данным ИК-спектроскопии при МА смесей (зола + НК) и последующем твердении во влажных условиях происходят следующие процессы. Растет интенсивность полос валентных колебаний О-Н в области  $3500\text{ см}^{-1}$  и деформационных колебаний Н-О-Н в области  $1650\text{ см}^{-1}$ , что связано с формированием алюмосиликатного гидрогеля (N-A-S-H геля) — основной цементной фазы геополимеров (рис. 3, а). Происходит смещение положения наиболее интенсивной полосы валентных колебаний кремний- и алюмосиликатных тетраэдров в область низких частот, обусловленное замещением Si на Al в геополимерной матрице в ходе щелочной активации (рис. 3, б). С увеличением доли НК в смеси степень протекания гидратации в целом возрастает (рис. 3, а). Это свидетельствует об увеличении доли образовавшегося N-A-S-H геля в согласии с данными по прочности (табл. 2). Другой важной тенденцией является смещение полосы антисимметричных валентных колебаний Т-О (Т — Si, Al) в длинноволновую область, что связано с замещением кремния на алюминий в кремнийкислородных тетраэдрах (рис. 3, б).



**Рис. 3.** ИК-спектры геополимеров на основе смесей (зола + НК), совместно механоактивированных 180 с, после твердения во влажных условиях в возрасте 180 сут (а); то же — в области  $1075\text{--}900\text{ см}^{-1}$  (б)

Согласно данным табл. 2 прочность композиционных образцов (зола + НК) после 7 сут твердения при нормальных условиях находится примерно на уровне прочности бездобавочной золы, а на дальнейших сроках твердения превосходит ее, достигая к 180 сут  $13,5\text{ МПа}$ . Для 180-суточных образцов, если принять прочность бездобавочных образцов за 100 %, прочность на основе золы с добавками НК составляет 125–150 %.

Таблица 2

Прочность при сжатии ( $R_{сж}$ ) геополимерной композиции  
на основе (зола + НК) при нормальных условиях твердения\*

| Обр.,<br>№ | Состав композиции, мас. % |    | $S_{уд}$ ,<br>см <sup>2</sup> /г | В/Т  | $R_{сж}$ , МПа через ... сут |      |      | Прирост $R_{сж}$ (180 сут), % |
|------------|---------------------------|----|----------------------------------|------|------------------------------|------|------|-------------------------------|
|            | зола                      | НК |                                  |      | 7                            | 28   | 180  |                               |
| А-87       | 100                       | —  | 7740                             | 0,31 | 4,0                          | 7,4  | 8,8  | 100                           |
| Б-58       | 97                        | 3  | —                                | 0,25 | 3,8                          | 6,7  | 11,0 | 125                           |
| Б-59       | 95                        | 5  | —                                | 0,25 | 3,8                          | 7,3  | 12,0 | 136                           |
| Б-60       | 90                        | 10 | —                                | 0,25 | 4,2                          | 7,5  | 11,9 | 135                           |
| Б-61       | 80                        | 20 | —                                | 0,25 | 3,6                          | 8,60 | 13,5 | 153                           |
| Б-62       | 70                        | 30 | 8500                             | 0,27 | 3,0                          | 7,30 | 13,4 | 152                           |

\* Время МА — 180 с (совместная МА); активизатор — раствор NaOH;  $S_{уд}$  — удельная поверхность смеси после МА.

Отмечается, что для геополимеров на основе бездобавочной золы, синтезированных с применением NaOH при нормальных условиях твердения, с увеличением времени МА прочность растет, причем этот рост более выражен в интервале времени 30–180 с, а увеличение этого параметра до 400 с сопровождается существенно меньшим приростом прочности (табл. 3). Такое поведение, видимо, объясняется нарастанием релаксационных процессов при повышении длительности МА. Таким образом, в условиях влажного твердения при использованных параметрах синтеза наибольшая полученная прочность составляет 13,5 МПа, что для геополимерных материалов является сравнительно небольшой величиной. Дальнейшие опыты проводились с применением ГТО по режиму [10].

Таблица 3

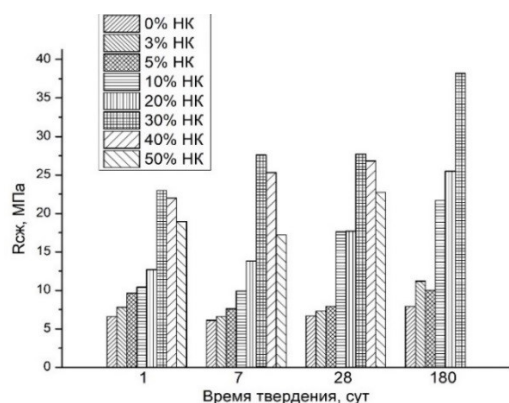
Прочность при сжатии геополимера на основе бездобавочной золы,  
механоактивированной 30, 180 и 400 с, при нормальных условиях твердения\*

| Обр., № | Время МА, с | $S_{уд}$ , см <sup>2</sup> /г | В/Т  | $R_{сж}$ , МПа через ... сут |     |      |
|---------|-------------|-------------------------------|------|------------------------------|-----|------|
|         |             |                               |      | 7                            | 28  | 180  |
| А-86    | 30          | 3000                          | 0,30 | 0,6                          | 1,4 | 3,9  |
| А-87    | 180         | 7740                          | 0,31 | 4,0                          | 7,4 | 8,6  |
| А-88    | 400         | 9360                          | 0,32 | 5,7                          | 8,9 | 11,0 |

\* Активизатор — раствор NaOH.

2. Гидротермальная обработка образцов с последующим твердением во влажных условиях. Изучение влияния пропарки (ГТО) на прочность образцов проводили на образцах бездобавочной золы и на смесях (зола + НК). Время МА при изготовлении этих образцов изменялось от 30 до 400 с, при этом для смесей использовали как совместный, так и раздельный помол. Согласно полученным данным в случае бездобавочной золы, затворенной раствором щелочи, на ранних сроках твердения прочности образцов с пропаркой (рис. 4, 5) в целом несколько превышают таковые без пропарки (табл. 3), но в дальнейшем прочности выравниваются. Это свидетельствует о невысокой эффективности ГТО для данной золы при выбранных условиях геополимерного синтеза.

Другая ситуация наблюдается в случае композиционных геополимеров на основе смесей золы с НК. Пропарка образцов, изготовленных на основе МА-смесей (зола + НК), ведет к существенному приросту прочности. Этот эффект усиливается при увеличении содержания НК в смеси. Например, после 180 сут твердения во влажных условиях  $R_{сж}$  пропаренных образцов на основе смеси (95 % золы + 5 % НК) в 1,4 раза выше  $R_{сж}$  пропаренных образцов на основе бездобавочной золы, а для состава (70 % золы + 30 % НК)  $R_{сж}$  увеличивается примерно в 5 раз по сравнению с бездобавочной золой (рис. 5). Согласно данным, представленным на рис. 4, рост прочности композиции (зола + НК) с применением ГТО наблюдается при замещении золы нефелином не более чем на 30 %. Дальнейшее увеличение доли НК в смеси ведет к понижению прочности.

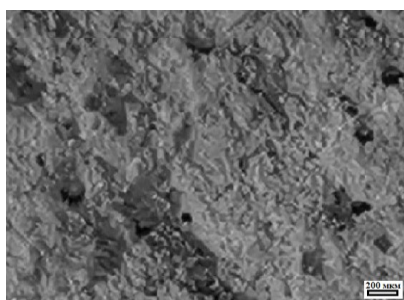


**Рис. 4.** Зависимость  $R_{сж}$  геополимеров на основе смесей золы и НК, совместно механоактивированных 180 с, синтезированных с применением гидротермальной обработки, от времени твердения



**Рис. 5.** Влияние состава композиции и условий твердения на  $R_{сж}$  геополимеров на основе смесей золы и НК в возрасте 180 сут. Время МА в мельнице: совместная МА — 180 с; раздельная МА — зола 180 с, НК 400 с, смешение 30 с

Рисунок 6 демонстрирует, что в случае геополимера, синтезированного на основе смеси (зола + НК), поверхность образцов более плотная, с меньшим количеством пор, что согласуется с данными по прочности (рис. 4, 5).



*а*



*б*

**Рис. 6.** Изображение поверхности геополимеров на основе 100 % золы (*а*) и смеси (70 % золы + 30 % НК) (*б*), механоактивированных 180 с после ГТО и твердения во влажных условиях 180 сут

## Выводы

Проведен синтез геополимеров, содержащих низкокальциевую золу Апатитской ТЭЦ и НК, с применением предварительной МА при использовании в качестве затворителя раствора гидроксида натрия. Прочность при сжатии геополимеров после 7 сут нормального твердения находится примерно на уровне прочности образцов на основе бездобавочной золы, а на дальних сроках твердения превосходит ее в 1,2–1,5 раза. Гидротермальная обработка образцов, изготовленных на основе МА-смесей золы с НК как при совместной, так и при раздельной МА, приводит к существенному приросту прочности, причем эффект усиливается при увеличении содержания НК в смеси с золой до 30 %. После 180 сут твердения во влажных условиях прочность пропаренных образцов на основе смеси (70 % золы + 30 % НК) увеличивается в 5 раз по сравнению с бездобавочной золой. Пропарка при щелочной активации МА-смесей золы и НК, вероятно, способствует повышенному извлечению в жидкую фазу Si и Al из нефелина, что увеличивает прочность геополимеров. Для более точного выяснения причин роста прочностных показателей под влиянием ГТО необходимы дополнительные исследования.

## Список источников

1. Yao Z. T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash // Earth-Science Reviews. 2015. V. 141. P. 105–121.
2. Gollakota A. R. K., Volli V., Shu C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review // Science of the Total Environment. 2019. V. 672. P. 951–989.

3. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2017. V. 8. P. 335–349.
4. Provis J. L. Alkali-activated materials // *Cem. Concr. Res.* 2018. V. 114. P. 40–48.
5. Oliveira L. B. et al. Durability of geopolymers with industrial waste. // *Case Studies in Construction Materials*. 2022. V. 16. e00839.
6. Rakhimova N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements – a review // *Constr. Build. Mater.* 2022. 325. 126742.
7. Mucsi G., Kumar S., Csoke B. et al. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash // *Int. J. Min. Proc.* 2015. V. 143. P. 50–58.
8. Kumar R., Kumar, S., Mehrotra S. P. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation // *Resourc. Conserv. Recyc.* 2007. V. 52. P. 157–179.
9. Отчет о научно-исследовательской работе «Физико-химические основы получения композиционных строительно-технических материалов на основе природного и техногенного природного сырья для развития Арктической зоны Российской Федерации». Рег. № НИОКТР АААА-А18-118030690030-9. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2021. С. 285.
10. Kalinkina E. V., Gurevich B. I., Kalinkin A. M. et al. Effect of fly ash mechanoactivation and hardening regimes on the strength of geopolymers obtained // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2021. V. 12. P. 935–939.

## References

1. Yao Z. T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 2015, vol. 141, pp. 105–121.
2. Gollakota A. R. K., Volli V., Shu C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 672, pp. 951–989.
3. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2017, vol. 8, pp. 335–349.
4. Provis J. L. Alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.* 2018, vol. 114, pp. 40–48.
5. Oliveira L. B. et al. Durability of geopolymers with industrial waste. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, vol. 16, e00839.
6. Rakhimova N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements — a review. *Constr. Build. Mater.*, 2022, 325. 126742.
7. Mucsi G., Kumar S., Csoke B. et al. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. *Int. J. Min. Proc.*, 2015, vol. 143, pp. 50–58.
8. Kumar R., Kumar, S., Mehrotra S. P. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. *Resourc. Conserv. Recyc.*, 2007, vol. 52, pp. 157–179.
9. *Otchet o nauchno-issledovatel'skoj rabote "Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya kompozitsionnyh stroitel'no-tekhnicheskikh materialov na osnove prirodnogo i tekhnogennogo prirodnogo syr'ya dlya razvitiya Arkticheskoy zony Rossijskoj Federacii"* [Report on the research work "Physical and chemical bases for obtaining composite building and technical materials based on natural and man-made natural raw materials for the development of the Arctic zone of the Russian Federation"]. Reg. No. of the R&D Center АААА-А18-118030690030-9. Apatity, Kola Sci. Center of RAS, 2021, p. 285. (In Russ.).
10. Kalinkina E. V., Gurevich B. I., Kalinkin A. M. et al. Effect of fly ash mechanoactivation and hardening regimes on the strength of geopolymers obtained. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2021, vol. 12, pp. 935–939.

## Информация об авторах

**Е. В. Калинин** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

**Е. А. Кругляк** — аспирант;

**А. И. Иванова** — ведущий инженер;

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

## Information about the authors

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

**E. A. Kruglyak** — PhD Student, Engineer;

**A. G. Ivanova** — Lead Engineer;

**A. M. Kalinkin** — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.