

# СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-5-8-23

<sup>1</sup>Кабирова А.И., <sup>2</sup>\*Ибрагимов Р.А.<sup>1</sup>Бетонные заводы «Элкон»<sup>2</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет

\*E-mail: zara.kebir@elkonarge.com

## ГЕОПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ: ОБЗОР ТЕКУЩИХ ТЕНДЕНЦИЙ

**Аннотация.** Существенно повысить реакционный потенциал вещества возможно термическим, механическим и химическим способами. Также возможен комбинированный способ, как в случае технологии геополимеров, которая подразумевает обработку исходных компонентов химическими реагентами. С другой стороны, с ростом числа исследований, посвященных разработке геополимеров, становятся актуальными исследования по снижению количества выбросов CO<sub>2</sub> и стоимости производства геополимерных составов. В данном обзоре рассмотрены геополимеры трех поколений: 1) геополимеры на основе метакаолина; 2) геополимеры на основе горных пород; 3) геополимеры на основе летучей золы. Приведен сравнительный анализ способов повышения физико-механических свойств геополимеров на основе летучей золы путем механоактивации. Затем внимание уделено работам, посвященным механическому способу активации летучей золы и глинистых минералов, особенно каолинита. Установлено, что механоактивация летучей золы, помимо улучшения прочностных характеристик геополимеров, дает возможность синтезировать геополимер без термического отверждения. Особенный интерес к геополимерам на основе метакаолина объясняется высоким потенциалом распространения применений. Производство геополимеров на основе метакаолина обладает большим потенциалом снижения объемов выбросов CO<sub>2</sub>, соответственно, производственных затрат. Также разработка защиты от тяжелых металлов или радиоактивных веществ требует реализации технологии исключительно с использованием геополимеров на основе метакаолина.

**Ключевые слова:** механическая активация, летучая зола, глинистые минералы, каолинит, метакаолин, геополимер, мельницы.

**Введение.** Геополимеры – новые вяжущие с широким спектром применения, идея создания которых начинается в 1972 г. [1–3]. Первый геополимер был разработан на основе метакаолина. Известно, что еще в начале 1930-х гг. была известна реакция каолинита с едким натром [1, 2]. Основные положения об алюмосиликатных геополимерах были разработаны в 1976 г. Впоследствии были обнаружены полисиалатные блоки-полимеры в 1977–1978 гг. и метакаолин, образуемый путем прокаливанию каолина при 750 °С в 1978 г. [1]. В 1980-х гг. был разработан первый геополимерный цемент типа полисиалат-(К, Na, Ca), то есть геополимерный цемент на основе метакаолина, шлака и силиката-(Na, K) [4], что привело к изобретению цемента Pyragment [5]. Добавление молотого доменного шлака к геополимерной смоле полисиалатного типа ускорял время схватывания и значительно улучшал прочность при сжатии и изгибе. Эта рецептура геополимерного цемента была адаптирована к использованию в производстве сборного и предварительно напряженного бетона (термоотверждаемый Pyragment) [2].

Согласно [6] по результатам испытаний на карбонизацию цементного камня, геополимерный цемент ведет себя как обычный портландцемент, тогда как активированный щелочью шлак дает отрицательные результаты. Для создания геополимерного цемента требуется алюмосиликатный материал, щелочной реагент (растворимый силикат-(Na, K) с силикатным модулем  $M_c = \text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} > 1,50$ , где M – это Na или K) и вода. Если геополимерный состав требует термификации, его нельзя называть геополимерным цементом [2]. Геополимерный цемент в некоторых случаях не отличаются от щелочеактивированного цемента [7–9]. В щелочеактивированных бетонах гидратация протекает с солями щелочных металлов (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.) либо гидроксидами и силикатами щелочных металлов (Na, K) преимущественно на доменных шлаках [2]. Heitzmann и др. [10] разработали цемент (Pyragment Blended Cement), смешав портландцемент с геополимером. Полученный цемент состоял на 80 % из портландцемента и на 20 % из геополимера на основе метакаолина. Цемент ранней высокой прочности содержит соль (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и в качестве замедлителя лимонную кислоту.

В 1987–1988 гг. было выявлено, что геополимерный цемент на основе метакаолина, шлака

и силиката-(Na, K) обладает очень высоким потенциалом для утилизации токсичных и радиоактивных отходов. Геополимеризация представляет собой геосинтез, химически объединяющий минералы, на основе силикоалюминатов. В других исследованиях, проведенных в 1998 г., особое внимание уделялось отверждению шламов, загрязненных продуктами распада урана-235 и урана-238, арсеником и различными углеводородами. Испытанный геополимер представлял собой коммерческий геополимер типа полисиалат-силоксано-(K, Ca), названный Geopolymite 50. Это геополимер на основе метакаолина (40 мас. %), шлака (40 мас. %), минерального наполнителя (20 мас. %) и силиката-K с  $M_c = 1,30$ , где соотношение твердого вещества (метакаолин + шлак) к жидкому составу (силикат-K) составляет 1:1 [2]. Авторами [11] получено сравнение эффективности стабилизации геополимерных систем на основе летучей золы и метакаолина. Геополимеры с соотношением Si:Al  $\approx 2$  получали путем растворения летучей золы или метакаолинита в растворах щелочей и их полимеризацией путем отверждения при температуре ниже 90 °C. Цезий (Cs) и стронций (Sr) (1 и 5 мас. % соответственно) добавлялись отдельно в виде нитратов или гидроксидов. Состав обоих типов геополимеров оценивался с применением рентгенофазового анализа (РФА), электронно-микроскопического анализа (СЭМ-анализа) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Геополимеры на основе метакаолина имели гораздо более низкие скорости выщелачивания Na и K, чем у материалов на основе летучей золы. Кроме того, скорости выщелачивания Cs и Sr также были намного ниже, чем у геополимеров на основе летучей золы. На основе анализа СЭМ и ЭДС выявлено, что Cs присутствовал в аморфной геополимерной матрице [11]. Авторы подтвердили возможность использования геополимера на основе метакаолина для безопасной иммобилизации свинца (Pb) и установили, что Pb присутствует в основном в аморфной фазе [12]. В соответствии с протоколом испытаний Агенства по охране окружающей среды США выброс Pb составлял менее 5 ppm (или 5 мг/кг), что является допустимым пределом.

В 1990-х гг. впервые был применен научный подход к экологическим преимуществам геополимерных смол на основе оценки жизненного цикла (ОЖЦ) [13]. В 1999–2000 гг. началась разработка огнестойких геополимерно-волоконистых композитных панелей для интерьеров летательных аппаратов. При уровне облучения 50 кВт/м<sup>2</sup>, слоистые материалы из армированных стекло- или углеволокном полиэстера и инженерных тер-

мопластов легко воспламенялись и выделяли значительное количество тепла и дыма, в то время как композиты на основе геополимера и углеволокна не воспламенялись, не горели и не выделяли дыма даже после длительного нагрева. В данных исследованиях использовалась геополимерная матрица, относящаяся к типу K-поли(сиалат-мультисилоксано) с соотношением Si:Al = 18–35. После моделирования воздействия пожара, данный композит сохранил 63 % своей первоначальной прочности на изгиб [14]. Hammell и др. [15] привели результаты экспериментального исследования долговечности композитов на основе геополимера и углеволокна. Установлено, что неорганическая матрица, выдерживающая до 1000 °C, с высоким соотношением Si:Al ослабевает, когда подвергается влажным и сухим циклам. Предварительные испытания показали, что эффективным способом улучшения стабильности композитов в воде является увеличение количества Al в матрице. Выявлено, что соотношение Si:Al = 18–20 в матрице обеспечивает наилучшие результаты. Mills-Brown и др. [16] подчеркнули исключительные свойства геополимерной матрицы полисиалатного типа. Исследование было направлено на разработку испытания на растяжение армированных волокном композитов при температуре до 1000 °C. Полученные результаты применимы при проектировании высокотемпературных конструкций нового поколения, так как дают представление о механической прочности, выбросе CO<sub>2</sub> и токсичности [2].

Wallenhorst [17] и Krahula [18] утверждают, что геополимерное вяжущее независимо от его вида не содержит выбросов. Wallenhorst [17] предложил неорганический формовочный материал Inotec для автомобильной промышленности с использованием геополимера типа полисилоксанат-Na, а именно (Na)-(Si-O-Si-O-Si-O). Krahula [18] разработал технологию изготовления форм и стержней на неорганической связующей системе Geopol, которая включает геополимер типа (полисиалат-силоксано)-Na или (Na)-(Si-O-Al-O-Si-O-). Habert и др. [19] провели ОЖЦ для геополимера типа (полисиалат-силоксано)-Na, полученного из гидроксида-Na в виде порошка, силиката-Na и метакаолина, который был получен путем обжига каолина при температуре 750 °C. Davidovits [2] оценил воздействие на окружающую среду геополимерной смолы, превосходящий показатель эпоксидной смолы по показателю потенциала глобального потепления в 23 раза [2, 19].

Weil и др. [20] впервые провели ОЖЦ для геополимерного раствора и органического футеровочного материала. Геополимерный раствор в

качестве защитного покрытия был нанесен на бетонные канализационные трубы, изготовленные из портландцемента. По результатам проведенной оценки, геополимерный раствор на основе метакрилатов и летучей золы достигает значительно меньших значений по всем рассмотренным показателям воздействия на окружающую среду. Кроме того, технология применения геополимеров способствует снижению выбросов  $\text{CO}_2$ .

Первое исследование воздействия на окружающую среду при оценке потенциала глобального потепления (ППП), связанное со сравнением выбросов  $\text{CO}_2$  при производстве портландцемента и геополимерного цемента, было начато еще в 1990 г. в Пенсильванском университете. Установлено, что обычный портландцемент является серьезным загрязнителем атмосферы, так как на каждую тонну портландцемента, произведенного в любой точке мира, в атмосферу выбрасывается примерно от 0,85 до 1,0 тонны  $\text{CO}_2$  [21, 22]. Для производства геополимеров не требуются печи с высокой температурой. Термическая обработка встречающихся в природе щелочных кремний-алюминатов и алюмосиликатов (геологические ресурсы, доступные на всех континентах) позволяет получить подходящее геополимерное сырье [2].

Geopolymer 50 из-за большого количества силиката-К и высокой себестоимости не смог заменить портландцемент. Кроме того, большое количество силиката щелочного металла не соответствовал ППП в ОЖЦ [2]. Поэтому уже в 1993 г. были приложены усилия к научно-исследовательским проектам по снижению содержания щелочных силикатов в бетоне и строительных изделий, но при сохранении преимуществ геополимерных цементов первого поколения (проект GEOCISTEM). Результатом этого проекта стала разработка второго поколения геополимерных цементов, заменой щелочных силикатов-(Na, K) дешевыми высокощелочными вулканическими туфами [2]. Этот *геополимерный цемент второго поколения* получил название «геополимерный цемент на основе горных пород» («rock-based geopolymer cement»). В его производство входят метакрилат, шлак, вулканические туфы, щелочной силикат с соотношением 1:1:2:1. По сравнению с первым поколением количество щелочно-силикатного раствора снижено с 50 до 20 мас. %. Davidovits J. и Davidovits R. [23] предложили конкурентоспособный геополимерный цемент с более низким содержанием  $\text{CO}_2$  на основе природных геологических продуктов. Гранитная порода прокаливается при 650–800 °С и измельчается до среднего размера зерен 15–25 мк. Состав этого

геополимерного цемента на основе горной породы включал соотношение шлак: выветренный гранит: силикат щелочного металла = 1,5:3,5:1. По сравнению с первым поколением количество щелочно-силикатного раствора снижено с 50 до 17 мас. %. Эти цементы на основе горных пород имели очень высокую механическую прочность (100–125 МПа при сжатии через 28 сут твердения). Представляется очевидным, что снижение содержания щелочно-силикатного раствора может снизиться до 10 мас. % для получения бетонов с марочной прочностью 30–35 МПа [2].

Количество выделяемого  $\text{CO}_2$  при производстве геополимерного цемента на основе горных пород значительно сокращается по сравнению с производством портландцемента (снижение энергозатрат составляет 59 % и выбросов  $\text{CO}_2$  – 80 %). При производстве геополимерного цемента на основе шлака достигается снижение энергозатрат на 43 % и выбросов  $\text{CO}_2$  на 70 % [2]. Выветрелые базальтовые породы латеритного типа также содержат каолиновые породы, как и выветрелые граниты. Данные породы включает до 40 % каолиновой глины и до 40 % оксидов железа. Таким образом, геологические ресурсы геополимерных цементов на основе горных пород имеются на всех пяти континентах [2].

Существует *третья категория геополимерного цемента* – на основе угольной летучей золы с низким содержанием оксида кальция (класс F). В настоящее время существует два типа материала на основе летучей золы класса F:

1) активированный щелочью зольный материал, в котором используется NaOH и летучая зола. После растворения в каустической суспензии частицы летучей золы внедряются в алюмосиликатный гель с соотношением Si:Al = 1–2, образуя матрицу цеолитового типа (шабазит-Na и содалит). Как правило, он требует термического твердения при 60–80 °С и не производится отдельно в виде цемента, а используется непосредственно для производства бетона на основе летучей золы;

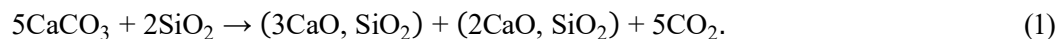
2) геополимерный цемент на основе шлака и летучей золы, в котором используется концепция неконгруэнтной ковалентной связи, разработанная Давидовицем. Затвердевание цемента происходит при комнатной температуре. Частицы летучей золы внедряются в геополимерную матрицу (полисиалат-силоксан)-(Ca, K) с соотношением Si:Al = 2. Этот материал является результатом проекта GEOASH (2004–2007). Данный состав включает шлак, летучую золу, силикат щелочного металла с соотношением 1:5:1. Прочность цементного камня через 28 сут достигает 100 МПа [2]. Для прочности цементного камня в

пределах 40 МПа через 28 сут данное соотношение составляет 1:8:1, то есть количество щелочно-силикатного раствора снижено до 10–15 % [2].

**Сравнение выбросов CO<sub>2</sub> и затрат при производстве портландцемента и геополимеров.** Исследования, направленные на сокращение выбросов CO<sub>2</sub> за счет разработки геополимерных цементов с более низкими выбросами CO<sub>2</sub>, были инициированы Давидовицем в Лаборатории ис-

следования материалов Пенсильванского университета (США) в 1990 году. Установлено, что при производстве 1 тонны геополимерного цемента на основе каолина в результате сгорания углеродного топлива образуется 0,180 тонн CO<sub>2</sub> – примерно в 6 раз меньше количества CO<sub>2</sub>, выбрасываемого при производстве портландцемента [24].

Производство портландцементного клинкера включает в себя следующую реакцию обжига известняка:



По данным Давидовица, 1 тонна портландцементного клинкера создает 0,55 тонны химического CO<sub>2</sub>. Кроме того, 0,40 тонны CO<sub>2</sub> образуется при сжигании углеродного топлива. В результате 1 тонна портландцемента вызывает выбросы 0,95 тонны CO<sub>2</sub>. Единственным исключением являются цементы, содержащие угольную золу. В этом случае выбросы CO<sub>2</sub> можно сократить максимум на 10–15 % [25].

Stoppa и Sumner [26] сообщили, что на каждую тонну портландцементного клинкера требуется примерно 1,25 тонны известняка. Это означает, что при обжиге на тонну клинкера приходится 0,7–1,0 тонн CO<sub>2</sub> в зависимости от топлива, типа процесса и эффективности.

Davidovits [25] сравнил потребности в энергии и выбросы CO<sub>2</sub> при производстве обычного портландцемента и геополимеров на основе горных пород. Прочность на сжатие портландцемента и геополимера была одинаковой (среднее за 28 дней – 40 МПа). Геополимер на основе горных пород содержал 70 мас. % геологических соединений, прокаленных при 700 °С, доменный шлак и промышленный химикат в виде раствора силиката щелочного металла (SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O > 1,45). Доменный шлак добавляли для обеспечения быстрого затвердевания смеси при комнатной температуре и повышения прочности. Энергетические потребности и выбросы CO<sub>2</sub> при производстве 1 тонны портландцемента и геополимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1

### Энергетические потребности и выбросы CO<sub>2</sub> на 1 тонну портландцемента и геополимеров на основе горных пород [25]

Материал	Потребность в энергии (МДж/тонна)			Общая потребность в энергии (МДж/тонна)	Снижение потребности в энергии (%)
	Прокаливание	Дробление	Р-р силиката		
Портландцемент	4270	430	–	4700	0
Геополимер-1*	1200	390	375	1965	59
Геополимер-2**	1950	390	375	2715	43
Материал	Выбросы CO <sub>2</sub> (тонна)			Общий выброс (тонна)	Снижение выбросов (%)
	Прокаливание	Дробление	Р-р силиката		
Портландцемент	1	0,02	–	1,02	0
Геополимер-1*	0,14	0,018	0,050	0,208	80
Геополимер-2**	0,24	0,018	0,050	0,308	70

\*доменный шлак в этом составе является побочным продуктом металлургической промышленности и соответственно не требует дополнительной энергии,  
 \*\*доменный шлак для этого состава производится из неизмельченного шлака (из геологических источников).

Расчеты для геополимерных цементов на основе летучей золы F-класса производятся проще, так как не требуется термическая обработка прекурсора. Таким образом, производство 1 тонны этих геополимерных цементов приводит к выбросам CO<sub>2</sub>, равным 0,09–0,25 тонны, что на 75–90 % меньше [25, 27].

McLellan и др. [28] исследовали стоимость жизненного цикла в Австралии и выбросы CO<sub>2</sub> для обычного портландцемента и геополимеров. В ходе исследования были выявлены основные препятствия на пути развития геополимеров. Финансовая и экологическая «цена», рассчитанная

для геополимеров, широко варьируется, что может быть, как полезным, так и вредным в зависимости от местоположения источника, источника энергии и способа транспортировки. Геополимерные бетонные смеси, в производстве которых используется типичное австралийское сырье, продемонстрировали потенциал сокращения выбросов CO<sub>2</sub> на 44–64 %, при этом затраты были на 7–39 % выше по сравнению с портландцементом.

В 2014 году состоялось открытие аэропорта Брисбен Вест Уэллкамп (Австралия), для покрытия взлётно-посадочной полосы которого было использовано около 40 000 м<sup>3</sup> (100 000 т) геополимерного бетона, что позволило предотвратить выбросы CO<sub>2</sub> примерно на 8 640 тонн [29].

Thaarrini и Dhivya [30] сообщили, что геополимерный бетон является универсальным и экономически эффективным материалом по сравнению

с бетоном, произведенным из традиционного портландцемента. В ходе исследования стоимость производства 1 м<sup>3</sup> золошлакового геополимерного бетона и традиционного бетона была рассчитана на основе рыночных цен на необходимые компоненты и сравнена с точки зрения социально-экономической целесообразности. На основании расчетов выяснилось, что себестоимость производства традиционного бетона выше, чем себестоимость производства геополимерного бетона более высокой марки: себестоимость производства геополимерного бетона класса М30 была несколько выше (1,7 %) себестоимости производства традиционного бетона, а себестоимость производства традиционного бетона класса М50 была на 11 % выше себестоимости производства геополимерного бетона той же марки. В таблице 2 приведены результаты расчетов себестоимости производства традиционного бетона и золошлакового геополимерного бетона.

Таблица 2

### Себестоимость 1 м<sup>3</sup> обычных бетонов и золошлаковых геополимерных бетонов

Источник	Класс бетона (индийский стандарт IS 456-2000)	Расходы: индийская рупия (Rs*)			Экономия по сравнению с затратами на обычный бетон (%)
		Обычный бетон	Геополимерный бетон	Экономия затрат	
[30]	M30	5780	5883,5	-103,5	-1,79
	M50	6618	5864	754	+11,39
[31]	M45	3256,09	4211,79	-955,7	-29,35

\*1 Rs = 1,109830 руб (18.03.2024 ЦБ РФ; <https://myfin.by/currency/cb-rf/inr>).

В таблице 3 приведены стоимости основ-

ных материалов для 1 м<sup>3</sup> традиционного и золошлаковых геополимерных бетонов.

Таблица 3

### Стоимость основных материалов для 1 м<sup>3</sup> обычного бетона и золошлакового геополимерного бетона

Тип цемента	Thaarrini J., Dhivya S [30]				Rajini B., Narasimha Rao A.V., Sashidhar C. [31]	
	M30		M50		M45	
	IS 456-2000					
	Кол-во (кг)	Расходы (Rs*)	Кол-во (кг)	Расходы (Rs*)	Кол-во (кг)	Расходы (Rs*)
Портландцемент	350	2940	450	3780	533	2377,5
Геополимер:	1138,1	3574,5	1178,44	4583	527	3345,6
Зола*	514	51	514	51	159,51	7,8
Измельченный доменный шлак	514	771	514	771	249,49	9,8
NaOH (зерна)	7,1	177,5	13,3	332,5	16	880
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (p-p)	103	2575	137,14	3428,5	102	2448

\*Топочная зола (Thaarrini и Dhivya, 2016); летучая зола (Rajini и др., 2020).

1 Rs = 1,109830 руб (18.03.2024 ЦБ РФ; <https://myfin.by/currency/cb-rf/inr>).

Rintala и др. [32] исследовали затраты на производство обычной бетонной смеси и четырех различных геополимерных бетонных смесей.

В таблице 4 приведены компоненты этих смесей и их прочности на сжатие через 28 дней. Диапазоны стоимости этих смесей показаны на рис. 1.

Таблица 4

## Состав и 28-дневные прочности обычного бетона и геополимерных бетонов [32]

Компонент (%)	Замес 0	Замес 1	Замес 2	Замес 3	Замес 4
	Обычная бетонная смесь	Геополимерная бетонная смесь для литья	Геополимерные бетонные смеси для 3д-печати		
Портландцемент	27	–	–	–	–
Алюминатно-кальциевый цемент	–	–	–	4	–
Активатор	–	10	15	19	0,3
Летучая зола + измельченный доменный шлак	–	25	4	–	37
Метакаолин	–	–	9	13	–
Мелкий заполнитель	9	13	19	13	17
Крупный заполнитель	52	45	48	43	30
Вода	12	6	4	6	16
Полипропиленовое волокно	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Прочность на сжатие (МПа)	50	25	37	30	14

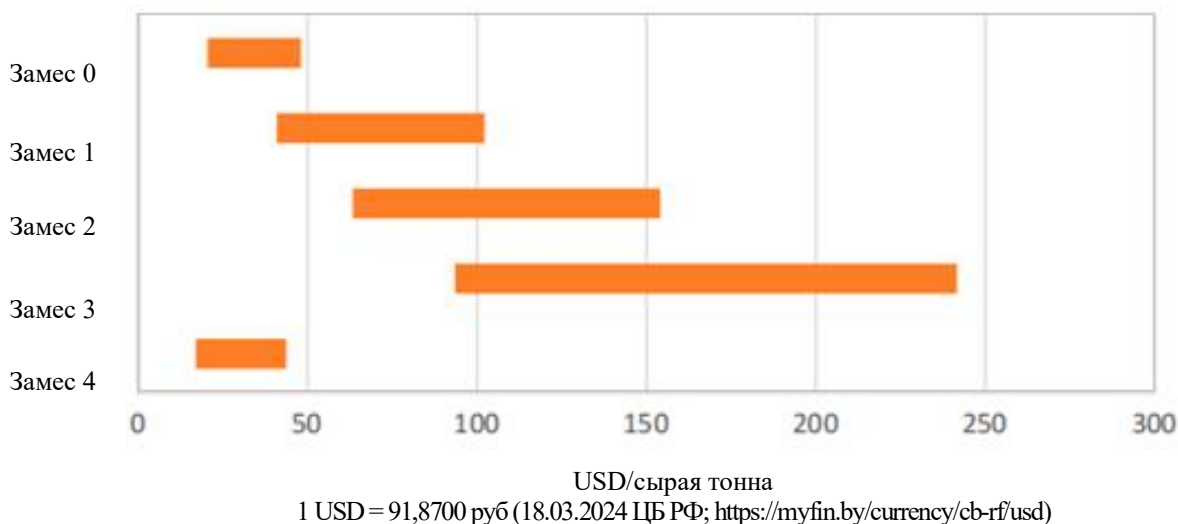


Рис. 1. Диапазон себестоимости обычного бетона и геополимерных бетонов [32]

На основании вышеизложенного (рис. 1) можно сказать, что производство геополимерных бетонов выходит дороже по сравнению с традиционным бетоном. Однако геополимерную продукцию можно рекомендовать как инновационный строительный материал с точки зрения экономного использования природных ресурсов, утилизации отходов, значительного снижения выбросов CO<sub>2</sub> и энергетических затрат.

**Механоактивация летучей золы.** В последние два десятилетия проводились интенсивные исследования по использованию летучей золы для разработки геополимеров [33-42]. Одним из путей улучшения характеристик геополимеров на основе летучей золы является механическая активация в мельницах (табл. 5). Механическая обработка летучей золы в мельницах приводит не только к уменьшению размера частиц и

увеличению удельной площади поверхности, но и к увеличению реакционной способности летучей золы по сравнению с щелочным агентом на единицу площади поверхности [29]. Механическая активация (МА) летучей золы положительно влияет на геополимеризацию [30].

Увеличение реакционной способности летучей золы объясняется увеличением количества аморфной фазы (стеклофазы) и образованием дефектов на поверхности и в объеме (в основной массе частиц) летучей золы. Также нужно отметить эффект «переизмельчения», наблюдаемый залетучей золой. Частицы летучей золы не полностью реагируют со щелочным агентом, образуя геополимерный гель. Поэтому непрореагировавшие частицы в геополимере можно рассматривать как микрозаполнитель. В результате прочность геополимеров на основе летучей золы,

измельченной в течение более короткого времени, может быть выше прочности геополимеров на основе летучей золы, измельченной в течение более длительного времени, в связи с оптимальным распределением частиц по размерам, что может быть еще одним фактором, который влияет на механические свойства геополимеров [34, 37, 38].

Сравнительный анализ способов повышения физико-механических свойств геополимеров на основе летучей золы путем механоактивации приведен в таблице 5.

**Механоактивация каолиновых глин.** В настоящее время аморфный метакаолин, полученный дегидратацией кристаллов каолинита, из которых состоят каолиновые глины, безусловно, является наиболее используемым реагентом для синтеза Si–Al геополимерных цементов, поскольку он реагирует быстрее, чем любой другой материал алюмосиликатной породы в щелочных растворах. Что касается цементов на клинкерной основе, использование метакаолина в качестве основного сырья обеспечивает значительные преимущества с точки зрения выброса CO<sub>2</sub>, поскольку его получают нагреванием каолиновых глин при температурах до 950 °C [43], что ниже, чем при производстве клинкера. Кроме того, чрезмерное прокаливание может привести к образованию новых кристаллических фаз, не являющихся реакционноспособными (муллит) [44, 45]. Поскольку при термической обработке каолиновых глин выделение CO<sub>2</sub> происходит почти исключительно в результате сжигания топлива, Si–Al геополимеры часто называют «зелеными цементами» [46].

МА существенно изменяет структуру глины, увеличивая удельную поверхность и уменьшая размер частиц. При приложении механической энергии к твердым частицам их инертная кристаллическая структура разрушается, и появляется аморфный реакционноспособный материал. При этом важнейшим параметром является продолжительность измельчения. Вакі и др. [47] исследовали влияние МА на физико-химические свойства каолинита и глин, содержащих мусковит и монтмориллонит. Выявлено, что МА особенно эффективна для улучшения пуццолановой активности глин, в которых соотношение мусковита к монтмориллониту равно 2:1. МА, наряду с гидроксидированием и аморфизацией, приводит к обогащению поверхности алюминием и снижению энергии связи элементов Al и Si, что способствует повышению реакционной способности пуццоланов.

Takahashi [48] еще в прошлом веке исследовал влияние сухого измельчения на структуру ка-

олинита. Им было установлено, что сухое измельчение в механической ступке эффективнее измельчения в шаровой мельнице, и был установлен механизм структурных изменений, состоящий из 2-х стадий: 1) образование некристаллического вещества в результате разупорядочения кристаллической части; 2) процесс агрегации: в определенный момент измельчения образуется цеолитная структура, которая в конечном итоге переходит в аморфную структуру. Также им было изучено влияние сухого измельчения каолинового минерала шамотного типа на степень кристаллическости исходной структуры.

Sugiyama и др. [49] провели анализ структурных данных каолинита и пиррофиллита с различной степенью измельчения. Измельчение порошкообразных образцов (3,5 г) осуществлялось планетарной шаровой мельницей (45 см<sup>3</sup>) и семью стальными шариками (16 мм) при скорости вращения около 1350 об/мин в течение 30, 60, 120 и 240 мин. Установлено, что тетраэдры SiO<sub>4</sub> остаются неизменными как в измельченном каолините, так и в пиррофиллите. Увеличение времени измельчения вызывает уменьшение координационного числа кислорода и соответствующего межатомного расстояния вокруг алюминия. Анализами ТГ-ДТА обнаружены эндотермические пики дигидроксидирования (дегидратации) измельченных образцов при относительно низкой температуре, что также явно указывает на изменение структуры окружающей среды вокруг Al. Авторы отметили, что вызванные измельчением изменения аналогичны изменениям при образовании метакаолинита нагреванием, когда локальная структура упорядочения вокруг алюминия изменяется в сторону 4- или 5-кратной координации кислородом. Установлено, что длительное сухое измельчение кристаллических каолинита и пиррофиллита вызывает их структурное разрушение, сопровождающееся изменением роли гидроксидов в сторону уменьшения координационного числа кислорода вокруг алюминия.

Shahverdi-Shahraki и др. [50] интеркалировали каолин (2 мкм) ацетатом калия и диметилсульфоксидом с последующим измельчением. Выявлено, что в течении 30 мин измельчения изменяется кристаллическая структура каолина.

Ciccioli и др. [46] предлагают проводить МА каолиновых глин для получения метакаолина, которая используется для синтеза Si–Al геополимеров, в качестве альтернативы термической обработке, производимой при 650–850 °C. Полученные результаты показывают, что механохимический процесс также подходит для разработки недорогих Si–Al геополимерных смесей на основе горных пород.

МА представляется многообещающим подходом для повышения реакционной способности низкосортных глин при меньших энергозатратах по сравнению с прокаливанием. Для увеличения степени реакционной способности низкосортной глины в работе Tahmasebi Yamchelou [51] была применена кольцевая мельница и установлено, что при увеличении времени измельчения до 8 ч, глина имеет мелкий размер частиц и большую удельную площадь поверхности ( $35,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что приводит к большему поглощению реагента (щелочного раствора). Увеличение соотношения вода: твердое вещество с 0,45 до 0,50 для улучшения текучести негативно влияет на прочность при сжатии. Согласно Davidovits [24] наибольшая реакционная способность в метакаолине достигается, когда интенсивность полосы атомов алюминия в 5-ой координации, то есть концентрация  $\text{Al}(5)$ , определяемая методом ЯМР на ядрах  $^{27}\text{Al}$ , выше, чем 4- и 6-координированного алюминия. Это правило, которому до сих пор строго следуют исследователи, работающие над синтезом геополимеров [44], подвергалось сомнению некоторыми авторами [46]. Геополимеризацию следует проводить в диапазоне  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1,25\text{--}1,80$  [40]. Однако в работе Medri и др. [52] геополимеризация была проведена в слабощелочной среде в растворе силиката- $\text{Na}$  с силикатным модулем  $M_c = 2$ .

Несмотря на то, что аморфизация кристаллов каолинита путем МА известна, данные исследования ограничиваются лабораторными масштабами. Высокая энергия, требуемая для данного фазового перехода, может быть достигнута только в мельницах. На рынке существует несколько типов промышленных мельниц для обогащения минералов, но их скорость вращения мала, что они неспособны передать частицам каолина достаточно высокую удельную энергию ( $\geq 6 \text{ Дж г}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ), чтобы полностью аморфизовать кристаллы каолинита за время меньше 1 ч [46]. Вышеизложенные проблемы являются ключевыми к появлению исследований относительно повышения реакционной способности механически активированных каолиновых глин, известных под общим термином «метакаолин», в щелочной среде.

**Повышение физико-механических свойств геополимеров механоактивацией.** В таблице 5 приведен сравнительный анализ способов повышения физико-механических свойств геополимеров на основе летучей золы механоактивацией.

В таблице 6 представлены механизмы измельчения наиболее используемых мельниц для механоактивации геополимерного сырья

Таблица 5

**Сравнительный анализ способов повышения физико-механических свойств геополимеров на основе летучей золы**

Источник	Сырьевая система			Способ	Условия твердения	Результат
	Прекурсор (П)	Реагент (Р)	Заполнитель			
[33]	Кислая зола (содержание $\text{CaO}$ менее 5%)	$\text{NaOH}$ + силикат- $\text{Na}$ ( $M_c = 2,6$ )	Гранитный щебень фр. 5...10 мм (расход – $1030 \text{ кг}/\text{м}^3$ ), кварцевый песок с $M_k = 1,52$ (расход – $610 \text{ кг}/\text{м}^3$ ).	МА в шаровой мельнице совместно с доменным гранулированным шлаком ( $УП = 600$ и $380 \text{ м}^2/\text{кг}$ соотв.). Содержание шлака варьировалось в интервале от 8 до 32%.	Тепловлажностная обработка (ТВО): предварительная выдержка в лаборатории в течение 20 ч, подъем температуры до 60 или 80 °C за 3 ч, изотермическая выдержка – 10 ч и остывание в пропарочной камере за 12–14 ч.	Увеличение в составе доли шлака от 8 до 24% повышает удобоукладываемость, прочность геополимерной бетонной смеси. Увеличение дозировки шлака приводит к снижению усадки с 0,65 до 0,45 мм/м. Повышение температуры ТВО с 60 до 80 °C обеспечивает незначительный рост прочности – на 6–10 МПа, но позволяет сократить расход шлака с 32 до 16% без снижения прочности бетона – приблизительно 40 МПа.
	Р:П = 0,69, 0,75, 0,83, 0,93					
[34]	Летучая зола класса F	$\text{NaOH}$ (180 г/л $\text{Na}_2\text{O}$ )	-	МА в шаровой мельнице, вибромельнице и мельнице с мешалкой.	Ч/з 4 ч образцы извлекают из изолированных форм и выдерживают 16–20 ч, а затем отверждают в печи при 150 °C в течение 4 ч.	Получена мельчайшая летучая зола ( $d_{50} = 5,2 \text{ мкм}$ , $S = 21,1 \text{ см}^2/\text{г}$ ) Увеличена прочность при одноосном сжатии с 2,01 МПа до 22 МПа.
	Р:П = 0,65					



[35]	Летучая зола класса F	NaOH 8,3 моль/л	–	Замещение летучей золы природным магнезитом до 20 % и их совместная МА в планетарной мельнице в теч. 30-400 с, при которых соотн. вода: твердое вещество равно 0,23.	Образцы твердеют в формах на воздухе при $22 \pm 2$ °С в теч. 24 ч.	Повышена прочность геополимеров путем увеличения продолжительности МА с 30 до 180 с.
[37]	Низкокальциевая зола	Р-р NaOH 8,3 моль (расход щелочи составлял 6 % в пересчете на Na <sub>2</sub> O по отношению к массе МА композиции).	–	МА сырья (содержание карбонатной добавки – 1–10 мас. %): 1) зола + кальцит (карбонат Ca), 2) зола + магнезит (карбонат Mg), 3) зола + синтетический карбонат стронция Sr, 4) синтетический карбонат бария Br марки «чда», в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм. Условия МА: центробежный фактор — 40 g; отношении массы шаров к массе загрузки – 6 : 1, продолжительность МА – до 180 с.	Образцы твердеют в формах на воздухе при $20 \pm 2$ °С и влажности – 95-100 %.	Установлено, что карбонат Са в качестве добавки к золе гораздо эффективнее других карбонатов, и добавление карбонатов Mg, Sr и Ba к золе не улучшает прочность геополимера.
[38]	Летучая зола класса F	NaOH 8 моль	-	МА летучей золы в эксцентриковой вибромельнице в теч. 30-120 мин с использованием стальных шаров диаметром 12,5 мм.	Отверждение при $27 \pm 2$ °С	Увеличена удельная поверхность частиц. Уменьшение d50 и d90 продолжается до времени измельчения 90 и 60 мин соотв., а затем увеличивается.
		Р:П = 0,5				
[39]	1- Лигнитовая летучая зола 2- Буроугольная летучая зола	NaOH 6, 8, 10, и 12 моль	-	МА в шаровой мельнице: 1 – лигнитовой летучей золы (d50 = 52,04 мкм) в теч. 5-60 мин; 2 – буроугольной летучей золы (d50 = 100,01 мкм) в теч. 10-120 мин. (стальные шары диаметром 50 мм).	Выдерживание в формах в теч. 24 ч при температуре окружающей среды с последующим отверждением при 90 °С в теч. 6 ч.	Уменьшение размера частиц для: 1- лигнитовой летучей золы до 11,6 мкм ч/з 60 мин; 2- буроугольной летучей золы до 10,62 мкм ч/з 120 мин. Ч/з 7 сут прочность при сжатии увеличилась на 300-500 %.
		Р:П = 0,67				
[40]	Летучая зола	NaOH 14 моль + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-	МА летучей золы в вибромельнице в теч. 60 мин со стальными шариками диаметром 1 см. Массовое соотн. мелющее тело: порошок = 10:1.	Отверждение при температуре окружающей среды в теч. 21 сут.	Уменьшение размера частиц: средний размер (d50) летучей золы уменьшился с 14,4 мкм до 6,8 мкм. Через 28 сут прочность при сжатии увеличилась с 16 МПа до 45 МПа.
		Si:Al = 2,3, Na:Al = 0,88, H <sub>2</sub> O:П = 0,19 и 0,25				
[41]	Летучая зола класса F	NaOH 12 моль + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (соотн. 1:2,5)	Заполнители 4-х фракций: 0-4, 2-4, 1-2 и 0-1 мм + пластификатор в кол-ве 6 % от прекурсора	Использование: 1 – речного песка, 2 – измельченного известняка, 3 – комбинированного песка. Соотн. 3:П: 1 – от 1,02 до 1,05, 2 – от 0,97 до 1, 3 – от 1 до 1,03.	В формах в термостойких пакетах в печи при 90 °С в теч. 24 ч.	Наибольшая прочность при сжатии (47,83 МПа ч/з сут.) и прочность при растяжении у р-ра с измельченным известняком.
		Р:П = 1:2				
[42]	Летучая зола класса F	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH 8 моль (соотн. 15:2)	Беспыльный кварцевый песок (90–250 мкм)	Замещение летучей золы до 15 % галлуазитом и метагаллуазитом, полученного прокаливанием в теч. 2 ч при 800 °С	Затвердевание при $21 \pm 1$ °С и отн. влажности в пределах 50 % до времени испытаний.	1-2 мас. % галлуазита повышает реологические свойства и удобоукладываемость р-ров. Увеличение мас. % метагаллуазита сокращает время схватывания р-ров.

Таблица 6

**Механизмы измельчения мельниц, используемых для механоактивации геополимерного сырья [34]**

Метод управления	Название мельницы	Механизм	Максимальное ускорение
Привод барабана	Галтовочный барабан или шаровая мельница (вращающийся барабан)		$a_{шар} = 1g$
	Вибрационная шаровая мельница (вибромельница)		$a_{виб} < 30g$
	Планетарная шаровая мельница (планетарная мельница)		$a_{план} < 150g$
Привод мешалки	Перемешивающая шаровая мельница (мельница с мешалкой)		$a_{меш} < \text{сотни } g$

В качестве мелющих тел чаще используются стальные шарики (диаметром 3–50 мм 7,93 г/см<sup>3</sup>), но существуют и другие мелющие шарики, такие как керамические глиноземные (3–40 мм, 3,8

г/см<sup>3</sup>), циркониевые (3–40 мм, 6,06 г/см<sup>3</sup>), из карбида вольфрама (3–40 мм, 14,95 г/см<sup>3</sup>) и агатовые (6–40 мм, 2,65 г/см<sup>3</sup>), которые представлены на рисунке 2 [34, 53].

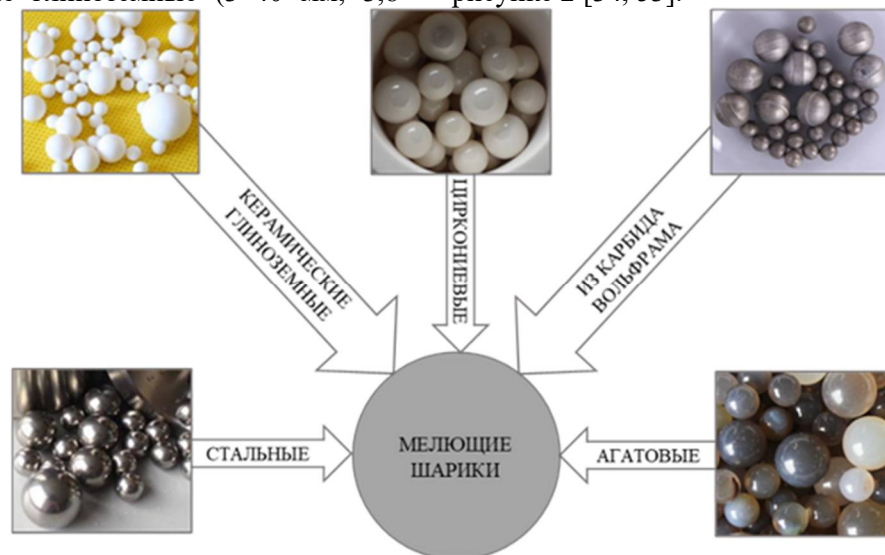


Рис. 2. Виды мелющих шариков [53]

**Выводы.** Рассмотренные в работе геополимеры трех поколений подразумевают использование летучей золы или каолинита. Из представленного обзора видно, что механоактивация улучшает физико-механические свойства геополимерных составов на основе и летучей золы, и обработанных каолиновых глин. Механоактивация

летучей золы дает возможность синтезировать геополимер без термического отверждения. С другой стороны, применение летучей золы в качестве сырья для получения геополимеров поддерживает сжигание угля, что способствует глобальному потеплению. К тому же в таких случаях, как разработка защитных составов от тяже-

лых металлов или радиоактивных веществ требуется реализация технологии исключительно с использованием геополимеров на основе метакаолина. Поэтому для получения более «зеленых» составов рекомендуется отдавать предпочтение метакаолину, полученному механической активацией каолиновых глин (каолинита).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Davidovits J. Webinar 2014 Talk 2/Part 5 – Principles of alumino-silicate geopolymer (29 min.) // Geopolymer Institute Library. 2014. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения: 09.03.2024).
2. Davidovits J. Environmental implications of Geopolymers // Materials Today: Polymers and soft materials. 2015. URL: <https://www.materialstoday.com> (дата обращения: 09.03.2024).
3. Davidovits J. 40th Anniversary Geopolymer Institute [Электронный ресурс] // Proceedings of the 11th Geopolymer Camp, 8-10 July. Saint-Quentin, France. 2019. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения: 09.03.2024).
4. Davidovits J., Sawyer J.L. Early high-strength mineral polymer. Patent U.S. 4,509,985. 1985.
5. Davidovits J., Sawyer J.L. Early High-Strength Concrete Composition. Patent EPO 153,097. 1989.
6. Davidovits J. Why Alkali Activated Materials are NOT Geopolymers? [Электронный ресурс] // Geopolymer Institute Library. 2017. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения: 09.03.2024).
7. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты, их свойства, технология изготовления и области применения: автореф. дис. д-ра техн. наук. Киев, 1965. 44 с.
8. Talling B., Brandstetr J. Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concrete // Proceedings of the 3rd International Conference of American Concrete Institute on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, 18-23 June. Trondheim, Norway, 1989. Pp. 1519–1546.
9. Shi C., Roy D., Krivenko P. Alkali-Activated Cements and Concretes. 1st Edition. London: CRC Press, 2003. 392 p.
10. Heitzmann R.F., Gravitt B.B., Sawyer J.L. Cement composition curable at low temperatures. Patent U.S. 4,842,649. 1989.
11. Perera D.S., Vance E.R., Aly Z., Davis J., Nicholson C.L. Immobilization of Cs and Sr in Geopolymers with Si/Al Molar Ratio of ~2 // Ceramic Transactions. 2006. No. 176. Pp. 91–96. DOI: 10.1002/9781118407950.ch10.
12. Perera D.S., Aly Z., Vance E.R., Mizumo M. Immobilization of Pb in a Geopolymer Matrix // Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88, No. 9. Pp. 2586–2588. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00438.x.
13. Hermann E., Kunze C., Gatzweiler R., Kiessig G., Davidovits J. Solidification of Various Radioactive Residues by Geopolymers with Special Emphasis on Long-Term Stability // Geopolymers '99 Proceedings. 1999. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения: 09.03.2024).
14. Lyon R.E., Balaguru P.N., Foden A., Sorathia U., Davidovits J., Davidovics M. Fire Resistant Aluminosilicate Composites // Fire and Materials. 1997. No. 21. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения: 09.03.2024).
15. Hammell J.A., Balaguru P.N., Lyon R.E. Strength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions // Composites Part B: Engineering. 2000. Vol. 31, No. 2. Pp. 107–111. DOI: 10.1016/S1359-8368(99)00072-4.
16. Mills-Brown J., Potter K., Foster S., Batho T. The development of a high temperature tensile testing rig for composite laminates // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2013. Vol. 52. Pp. 99–105. DOI: 10.1016/j.compositesa.2013.04.009.
17. Wallenhorst C. Industrial Application in Foundry [Электронный ресурс] // Proceedings of the 2nd Geopolymer Camp, 7-8 July. Saint-Quentin, France, 2010. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения: 09.03.2024).
18. Krahula Z. Foundry Mould and Core Production // Proceedings of the 6th Geopolymer Camp, 7-9 July. Saint-Quentin, France, 2014. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения: 09.03.2024).
19. Habert G., d'Espinosa de Lacaillerie J.B., Roussel N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends // Journal of Cleaner Production. 2011. Vol. 19, No. 11. Pp. 1229–1238. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.03.012.
20. Weil M., Dombrowski K., Buchwald A. Life-cycle analysis of geopolymers // Geopolymers. 2009. Pp. 194–210. DOI: 10.1533/9781845696382.2.194.
21. Davidovits J. Geopolymer cement to minimize carbon-dioxide greenhouse warming // Ceramic Transactions. 1993. Vol. 37, No. 1. Pp. 165–182.
22. Davidovits J. Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries // World Resource Review. 1994. Vol. 6. No. 2. Pp. 263–278.

23. Davidovits J., Davidovits R. Poly(sialate-disiloxo)-based geopolymeric cement and production method thereof. Patent U.S. 7,229,491 B1. 2007.
24. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications. Second Edition. France: Institut Geopolymere, 2008. 548 p.
25. Davidovits, J. Geopolymer Cement, Geopolymer Science and Technics // Technical Paper No. 21. 2013. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения 09.03.2024).
26. Stoppa R., Sumner M. CO<sub>2</sub> Emisyonlarini Azaltmada Cimento Kimyasallarinin Etkisi // CemenTurk. 2017. Available at: <https://cementurk.com.tr> (дата обращения 09.03.2024).
27. Davidovits J., Izquierdo M., Querol X., Antennuci D., Nugteren H., Butselaar-Orthlieb V., Fernandez-Pereira C., Luna Y. The European Research Project GEOASH: Geopolymer Cement Based on European Coal Fly Ashes // Technical Paper No. 22. 2014. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения 09.03.2024).
28. McLellan B.C., Williams R.P., Lay J., Van Riessen A., Corder D. Costs and Carbon Emissions for Geopolymer Pastes in Comparison to Ordinary Portland Cement // Journal of Cleaner Production. 2011. Vol. 19, No. 9–10. Pp. 1080–1090.
29. Geopolymer Institute. Geopolymer Aircraft Pavement [Электронный ресурс] // Technical Paper No. 23. 2015. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения 09.03.2024).
30. Thaarrini J., Dhivya S. Comparative Study on the Production Cost of Geopolymer and Conventional Concretes // International Journal of Civil Engineering Research. 2016. Vol. 7, No. 2. Pp. 117–124.
31. Rajini B., Narasimha Rao A.V., Sashidhar C. Cost Analysis of Geopolymer Concrete over Conventional Concrete // International Journal of Civil Engineering and Technology. 2020. Vol. 11, No. 2. Pp. 23–30.
32. Rintala A., Havukainen J., Abdulkareem M. Estimating the Cost-Competitiveness of Recycling-Based Geopolymer Concretes // MDPI. 2021. URL: <https://www.mdpi.com> (дата обращения 09.03.2024).
33. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., Харнаев А.В., Саденко С.М. Свойства бетона на геополимерном вяжущем из золы-уноса // Инженерный вестник Дона. 2023. №11. 9 с. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n11y2023/8835](http://ivdon.ru/magazine/archive/n11y2023/8835) (дата обращения 25.03.2024).
34. Mucsi G., Szabo R., Kristaly F. Preparation of geopolymer raw materials and its effect on the final product // Proceedings of the 10th Geopolymer Camp, 9-11 July. Saint-Quentin, France, 2018. URL: <https://www.geopolymer.org> (дата обращения: 09.03.2024).
35. Kalinkin A.M., Kalinkina E.V., Ivanova A.G., Kruglyak E.A. Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers // Minerals. 2022. Vol. 12, No. 11. DOI: 10.3390/min12111367.
36. Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Semushin V.V. Synthesis of geopolymers based on mechanically activated low-calcium iron-rich fly ash // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2022. Vol. 41, No. 1. e13733. DOI: 10.1002/ep.13733.
37. Калинин А.М., Калинкина Е.В., Кругляк Е.А., Иванова А.Г. Применение механоактивации для получения геополимерных материалов на основе золоотходов сжигания угля с добавками карбонатных минералов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 168–174. DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.4.029.
38. Kumar S., Mucsi G., Kristaly F., Pekker P. Mechanical activation of fly ash and its influence on micro and nano-structural behaviour of resulting geopolymers // Advanced Powder Technology. 2017. Vol. 28, No. 3. Pp. 805–813. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.11.027>.
39. Mucsi G., Molnar Z., Kumar S. Geopolymerisation of Mechanically Activated Lignite and Brown Coal Fly Ash // Acta Physica Polonica A. 2014. Vol. 126, No. 4. Pp. 994–998. DOI: 10.12693/APhysPolA.126.994.
40. Temuujin J., Williams R.P., van Riessen A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature // Journal of Materials Processing Technology. 2009. Vol. 209, No. 12-13. Pp. 5276–5280. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2009.03.016.
41. Tekin I., Gencil O., Gholampour A., Oren O.H., Koksal F., Ozbakkaloglu T. Recycling Zeolitic Tuff and Marble Waste in the Production of Eco-Friendly Geopolymer Concretes // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 268. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122298.
42. Ranjbar N., Kuenzel C., Gundlach C., Kempen P., Mehrali M. Halloysite reinforced 3D-printable geopolymers // Cement and Concrete Composites. 2023. Vol. 136. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104894
43. Davidovits J. Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin - A critical review // Materials Today: Polymers and soft materials. 2016. URL: <https://www.materialstoday.com> (дата обращения: 09.03.2024).

44.Sanz J., Madani A., Serratosa J.M., Moya J.S., Aza S. Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Kaolinite-Mullite Transformation // Journal of the American Ceramic Society. 1988. Vol. 71, No. 10. Pp. C418–C421. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb07513.x.

45.Jia D., He P., Wang M., Yan Sh. Geopolymerization Mechanism of Geopolymers // Geopolymer and Geopolymer Matrix Composites. Singapore: Springer, 2020. XIII, 310 (319) p.

46.Ciccioli P., Capitani D., Gualtieri S., Soragni E., Belardi G., Plescia P., Contini G. Mechano-Chemistry of Rock Materials for the Industrial Production of New Geopolymeric Cements // Factories of the Future. 2019. Pp. 383–407. DOI: 10.1007/978-3-319-94358-9.

47.Baki V.A., Ke X., Heath A., Calabria-Holley J., Terzi C., Sirin M. The impact of mechanochemical activation on the physicochemical properties and pozzolanic reactivity of kaolinite, muscovite and montmorillonite // Cement and Concrete Research. 2022. Vol. 162. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106962.

48.Takahashi H. Effects of Dry Grinding on Kaolin Minerals. II. Kibushi-clay // The Chemical Society of Japan. 1959. URL:

<https://www.journal.csj.jp> (дата обращения: 09.03.2024).

49.Sugiyama K., Filio J.M., Saito F., Waseda Y. Structural change of kaolinite and pyrophyllite induced by dry grinding // Mineralogical Journal. 1994. Vol. 17, No. 1. Pp. 28–41.

50.Shahverdi-Shahraki Kh., Ghosh T., Mahajan K., Ajji A., Carreau P.J. Effect of dry grinding on chemically modified kaolin // Applied Clay Science. 2015. Vol. 105–106. Pp. 100–106. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.026>.

51.Tahmasebi Yamchelou M., Law D., Patnaikuni I., Li J. Alkali activation of mechanically activated low-grade clay // Journal of Sustainable Cement-Based Materials. 2021. Vol. 10, No. 5. Pp. 272–288. DOI: 10.1080/21650373.2020.1838355.

52.Medri V., Fabbri S., Dedecek J., Sobalik Z., Tvaruzkova Z., Vaccari A. Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization // Applied Clay Science. 2010. Vol. 50, No. 4. Pp. 538–545. DOI: 10.1016/j.clay.2010.10.010.

53.DECO. Керамические глиноземные шарики [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.planetary-mill.com> (дата обращения: 09.03.2024).

#### Информация об авторах

**Кабирова Айгуль Илгизаровна**, кандидат технических наук, сотрудник отдела исследований и разработок. E-mail: [zara.kebir@elkonarge.com](mailto:zara.kebir@elkonarge.com). Бетонные заводы «Элкон». Турция, 59500, ОПЗ Капаклы, ул. 19-ая, д. 6-8.

**Ибрагимов Руслан Абдирашитович**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии строительного производства. E-mail: [rusmag007@yandex.com](mailto:rusmag007@yandex.com). Казанский государственный архитектурно-строительный университет. Россия, 420043, Казань, ул. Зеленая, д. 1.

Поступила 19.03.2024 г.

© Кабирова А.И., Ибрагимов Р.А., 2024

<sup>1</sup>*Kabirova A.I.*, <sup>2</sup>*\*Ibragimov R.A.*

<sup>1</sup>*Elkon Concrete Batching Plants*

<sup>2</sup>*Kazan State University of Architecture and Engineering*

*\*E-mail: [rusmag007@yandex.com](mailto:rusmag007@yandex.com)*

## GEOPOLYMERS OBTAINED BY MECHANICAL ACTIVATION OF ORIGINAL COMPONENTS: REVIEW OF CURRENT TRENDS

**Abstract.** *The reaction potential of a substance can be significantly increased by thermal, mechanical, and chemical methods. A combined method is also possible, as in the case of developing geopolymers, the technology of which involves treating precursors with chemical reagents. On the other hand, with the increase in the number of publications devoted to the development of geopolymers, research to reduce the amount of CO<sub>2</sub> emissions and the cost of geopolymers production becomes relevant. This review examines three generations of geopolymers: 1 – metakaolin based geopolymers, 2 – geopolymers based on rocks, and 3 – fly ash based geopolymers. A comparative analysis of ways to improve the physical and mechanical properties of fly ash based geopolymers by mechanical activation is presented. It has been established that mechanical activation of fly ash, in addition to improving the strength characteristics of geopolymers, makes it possible to synthesize a geopolymer without thermal curing. After this, the focus is on the method of mechanical activation of fly ash and clay minerals, especially kaolinite. The particular interest in metakaolin based geopolymers is*

due to the high potential for widespread application, since these geopolymer technologies have greater potential to reduce CO<sub>2</sub> emissions and, therefore, production costs. Also, the development of protection against heavy metals or radioactive substances requires the implementation of technology exclusively using geopolymers based on metakaolin.

**Keywords:** mechanical activation, fly ash, clay minerals, kaolinite, metakaolin, geopolymer, mills.

## REFERENCES

1. Davidovits J. Webinar 2014 Talk 2/Part 5 – Principles of alumino-silicate geopolymer (29 min.). Geopolymer Institute Library. 2014. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).
2. Davidovits J. Environmental implications of Geopolymers. Materials Today: Polymers and soft materials. 2015. Available at: <https://www.materialstoday.com> (accessed 09 March 2024).
3. Davidovits J. 40th Anniversary Geopolymer Institute. Proceedings of the 11th Geopolymer Camp, 8-10 July. Saint-Quentin, France, 2019. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).
4. Davidovits J., Sawyer J.L. Early high-strength mineral polymer. U.S. Patent 4,509,985. 1985.
5. Davidovits J., Sawyer J.L. Early High-Strength Concrete Composition. Patent EPO 153,097. 1989.
6. Davidovits J. Why Alkali Activated Materials are NOT Geopolymers? Geopolymer Institute Library. 2017. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).
7. Glukhovskiy V.D. Soil silicates, their properties, technology and manufacturing and fields application [Gruntosilikaty, ikh svoystva, tekhnologiya izgotovleniya i oblasti primeneniya]. Abstract of Doctor's degree dissertation. Kyiv, 1965, 44 p. (rus)
8. Talling B., Brandstetr J. Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concrete. Proceedings of the 3rd International Conference of American Concrete Institute on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, June 18-23. Trondheim, Norway, 1989. Pp. 1519–1546.
9. Shi C., Roy D., Krivenko P. Alkali-Activated Cements and Concretes. 1st ed. London, CRC Press, 2003, 392 p.
10. Heitzmann R.F., Gravitt B.B., Sawyer J.L. Cement composition curable at low temperatures. U.S. Patent 4,842,649. 1989.
11. Perera D.S., Vance E.R., Aly Z., Davis J., Nicholson C.L. Immobilization of Cs and Sr in Geopolymers with Si/Al Molar Ratio of ~2. Ceramic Transactions. 2006. No. 176. Pp. 91–96. DOI: 10.1002/9781118407950.ch10.
12. Perera D.S., Aly Z., Vance E.R., Mizumo M. Immobilization of Pb in a Geopolymer Matrix. Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88. No. 9. Pp. 2586–2588. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00438.x.
13. Hermann E., Kunze C., Gatzweiler R., Kiessig G., Davidovits J. Solidification of Various Radioactive Residues by Geopolymers with Special Emphasis on Long-Term Stability. Geopolymers '99 Proceedings. 1999. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).
14. Lyon R.E., Balaguru P.N., Foden A., Sorathia U., Davidovits J., Davidovics M. Fire Resistant Aluminosilicate Composites. Fire and Materials. 1997. No. 21. URL: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).
15. Hammell J.A., Balaguru P.N., Lyon R.E. Strength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions. Composites Part B: Engineering. 2000. Vol. 31. No. 2. Pp. 107–111. DOI: 10.1016/S1359-8368(99)00072-4.
16. Mills-Brown J., Potter K., Foster S., Batho T. The development of a high temperature tensile testing rig for composite laminates. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2013. Vol. 52. Pp. 99–105. DOI: 10.1016/j.compositesa.2013.04.009.
17. Wallenhorst C. Industrial Application in Foundry. Proceedings of the 2nd Geopolymer Camp, 7-8 July. Saint-Quentin, France, 2010. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).
18. Krahula Z. Foundry Mold and Core Production. Proceedings of the 6th Geopolymer Camp, 7-9 July. Saint-Quentin, France, 2014. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).
19. Habert G., d'Espinosa de Lacaillerie J.B., Roussel N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. Journal of Cleaner Production. 2011. Vol. 19. No. 11. Pp. 1229–1238. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.03.012.
20. Weil M., Dombrowski K., Buchwald A. Life-cycle analysis of geopolymers. Geopolymers. 2009. Pp. 194–210. DOI: 10.1533/9781845696382.2.194.
21. Davidovits J. Geopolymer cement to minimize carbon-dioxide greenhouse warming.

Ceramic Transactions. 1993. Vol. 37. No. 1. Pp. 165–182.

22. Davidovits J. Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries. *World Resource Review*. 1994. Vol. 6. No. 2. Pp. 263–278.

23. Davidovits J., Davidovits R. Poly(sialate-disiloxo)-based geopolymeric cement and production method therefrom. U.S. Patent 7,229,491 B1. 2007.

24. Davidovits J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. Second Edition. France: Institut Geopolymere, 2008. 548 p.

25. Davidovits, J. *Geopolymer Cement Geopolymer Science and Technics*. Technical Paper No. 21. 2013. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).

26. Stoppa R., Sumner M. CO<sub>2</sub> Emisyonlarini Azaltmada Cimento Kimyasallarinin Etkisi. *CemenTurk*. 2017. Available at: <https://cementurk.com.tr> (accessed 09 March 2024).

27. Davidovits, J., Izquierdo, M., Querol, X., Antennuci, D., Nugteren, H., Butselaar-Orthlieb, V., Fernandez-Pereira, C., Luna, Y. The European Research Project GEOASH: Geopolymer Cement Based on European Coal Fly Ashes. Technical Paper No. 22. 2014. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).

28. McLellan, B.C., Williams, R.P., Lay, J., Van Riessen, A., Corder, D. Costs and Carbon Emissions for Geopolymer Pastes in Comparison to Ordinary Portland Cement. *Journal of Cleaner Production*. 2011. Vol. 19. No. 9–10. Pp. 1080–1090.

29. Geopolymer Institute. *Geopolymer Aircraft Pavement*. Technical Paper No. 23. 2015. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).

30. Thaarrini J., Dhivya S. Comparative Study on the Production Cost of Geopolymer and Conventional Concretes. *International Journal of Civil Engineering Research*. 2016. Vol. 7. No. 2. Pp. 117–124.

31. Rajini, B., Narasimha Rao, A.V., Sashidhar, C. Cost Analysis of Geopolymer Concrete over Conventional Concrete. *International Journal of Civil Engineering and Technology*. 2020. Vol. 11. No. 2. Pp. 23–30.

32. Rintala, A., Havukainen, J., Abdulkareem, M. Estimating the Cost-Competitiveness of Recycling-Based Geopolymer Concretes. *MDPI*. 2021. Available at: <https://www.mdpi.com> (accessed 09 March 2024).

33. Yeroshkina N.A., Korovkin M.O., Kharnayev A.V., Sadenko S.M. Properties of geopolymer concrete based on fly ash [Svoystva betona na geopolimernom vyazhushchem iz zoly-

unosy]. *Engineering Journal of Don*. 2023. No. 11. 9 p. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n11y2023/8835](http://ivdon.ru/magazine/archive/n11y2023/8835) (accessed 25 March 2024). (rus)

34. Mucsi G., Szabo R., Kristaly F. Preparation of geopolymer raw materials and its effect on the final product. *Proceedings of the 10th Geopolymer Camp*, 9-11 July. Saint-Quentin, France, 2018. Available at: <https://www.geopolymer.org> (accessed 09 March 2024).

35. Kalinkin A.M., Kalinkina E.V., Ivanova A.G., Kruglyak E.A. Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers. *Minerals*. 2022. Vol. 12. No. 11. DOI: 10.3390/min12111367.

36. Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Semushin V.V. Synthesis of geopolymers based on mechanically activated low-calcium iron-rich fly ash. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2022. Vol. 41. No. 1. e13733. DOI: 10.1002/ep.13733.

37. Kalinkin A.M., Kalinkina E.V., Kruglyak E.A., Ivanova A.G. Application of Mechanoactivation for Obtaining Geopolymer Materials Based on Coal Combustion Fly Ash Wastes with Additives of Carbonate Minerals [Primeneniye mekhanoaktivatsii dlya polucheniya geopolimernykh materialov na osnove zolotkhodov szhiganiya uglya s dobavkami karbonatnykh mineralov]. *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences*. 2023. Vol. 14. No. 4. Pp. 168–174. DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.4.029. (rus)

38. Kumar S., Mucsi G., Kristaly F., Pekker P. Mechanical activation of fly ash and its influence on micro and nano-structural behavior of resulting geopolymers. *Advanced Powder Technology*. 2017. Vol. 28. No. 3. Pp. 805–813. DOI: 10.1016/j.appt.2016.11.027.

39. Mucsi G., Molnar Z., Kumar S. Geopolymerization of Mechanically Activated Lignite and Brown Coal Fly Ash. *Acta Physica Polonica A*. 2014. Vol. 126. No. 4. Pp. 994–998. DOI: 10.12693/APhysPolA.126.994.

40. Temuujin J., Williams R.P., van Riessen A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. Vol. 209. No. 12–13. Pp. 5276–5280. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2009.03.016.

41. Tekin I., Gencil O., Gholampour A., Oren O.H., Koksall F., Ozbakkaloglu T. Recycling Zeolitic Tuff and Marble Waste in the Production of Eco-Friendly Geopolymer Concretes. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 268. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122298.

42. Ranjbar N., Kuenzel C., Gundlach C., Kempen P., Mehrali M. Halloysite reinforced 3D-printable geopolymers. *Cement and Concrete Composites*. 2023. Vol. 136. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104894.
43. Davidovits J. Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin - A critical review. *Materials Today: Polymers and soft materials*. 2016. Available at: <https://www.materialstoday.com> (accessed 09 March 2024).
44. Sanz J., Madani A., Serratosa J.M., Moya J.S., Aza S. Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Kaolinite-Mullite Transformation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1988. Vol. 71. No. 10. Pp. C418–C421. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb07513.x.
45. Jia D., He P., Wang M., Yan Shu. *Geopolymerization Mechanism of Geopolymers. Geopolymer and Geopolymer Matrix Composites*, Singapore, Springer, 2020. XIII, 310 (319) p.
46. Ciccio P., Capitani D., Gualtieri S., Soragni E., Belardi G., Plescia P., Contini G. *Mechano-Chemistry of Rock Materials for the Industrial Production of New Geopolymeric Cements. Factories of the Future*. 2019. Pp. 383–407. DOI: 10.1007/978-3-319-94358-9.
47. Baki V.A., Ke X., Heath A., Calabria-Holley J., Terzi C., Sirin M. The impact of mechanochemical activation on the physicochemical properties and pozzolanic reactivity of kaolinite, muscovite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*. 2022. Vol. 162. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106962.
48. Takahashi H. Effects of Dry Grinding on Kaolin Minerals. II. Kibushi-clay. *The Chemical Society of Japan*. 1959. Available at: <https://www.journal.csj.jp> (accessed 09 March 2024).
49. Sugiyama K., Filio J.M., Saito F., Waseda Y. Structural change of kaolinite and pyrophyllite induced by dry grinding. *Mineralogical Journal*. 1994. Vol. 17. No. 1. Pp. 28–41.
50. Shahverdi-Shahraki Kh., Ghosh T., Mahajan K., Aji A., Carreau P.J. Effect of dry grinding on chemically modified kaolin. *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 105–106. Pp. 100–106. DOI: 10.1016/j.clay.2014.12.026.
51. Tahmasebi Yamchelou M., Law D., Patnaikuni I., Li J. Alkali activation of mechanically activated low-grade clay. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. 2021. Vol. 10. No. 5. Pp. 272–288. DOI: 10.1080/21650373.2020.1838355.
52. Medri V., Fabbri S., Dedecek J., Sobalik Z., Tvaruzkova Z., Vaccari A. Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 50, No. 4. Pp. 538–545. DOI: 10.1016/j.clay.2010.10.010.
53. DECO. Ceramic alumina oxide balls [Керамические глиноземные шарики]. Available at: <https://ru.planetary-mill.com> (accessed 09 March 2024). (rus)

#### *Information about the authors*

**Kabirova, Aigul I.** PhD, R&D Personnel. E-mail: zara.kebir@elkonarge.com. Elkon Concrete Batching Plants. Türkiye, 59500, Kapakli Organized Industrial Zone, St. 19th, 6-8.

**Ibragimov, Ruslan A.** PhD, Assistant professor, head of the Institute of Building Technology. E-mail: rusmag007@yandex.com. Kazan State University of Architecture and Engineering. Russia, 420043, Kazan, St. Zelenaya, 1.

---

*Received 19.03.2024*

#### **Для цитирования:**

Кабирова А.И., Ибрагимов Р.А. Геополимеры, полученные механоактивацией исходных компонентов: обзор текущих тенденций // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. №5. С. 8–23. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-5-8-23

#### **For citation:**

Kabirova A.I., Ibragimov R.A. Geopolymers obtained by mechanical activation of original components: review of current trends. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2024. No. 5. Pp. 8–23. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-5-8-23