

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-8-82-95

Трофимов С.В.*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова
E-mail: 23zarj23@mail.ru*

КОРРЕКЦИЯ СООТНОШЕНИЯ Si/Al ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ГЕОПОЛИМЕРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Аннотация. В статье рассматривается возможность получения пористых геополимеров с улучшенными показателями физико-механических свойств путём изменения химического состава исходной сырьевой смеси, а именно регулирования в ней соотношения кремния к алюминию. Исследование компонентных смесей различного состава проводили с применением основного сырья – золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС с добавлением корректирующих добавок в виде боя белого тарного стекла или песка. В качестве методов исследования использовали сканирующую электронную микроскопию, качественный и количественный рентгенофазовый анализы, а также классические методы изучения физико-химических и механических свойств материалов: объёмную плотность, предельную прочность на сжатие, коэффициент теплопроводности и пористость. Выявлено, что повышение соотношения Si/Al на 25 % позволяет значительно улучшить технико-эксплуатационные характеристики пористого геополимера относительно состава без применения добавок: при снижении объёмной плотности на 8 % удалось увеличить предельную прочность на сжатие на 88 %. Согласно проведённым физико-химическим и механическим исследованиям выявлен наилучший компонентный состав, включающий приготовленную сырьевую смесь с содержанием золошлаковых отходов и песка в соотношении 88:12. В результате с применением безобжиговой технологии получены материалы объёмной плотностью 391 кг/м³ и предельной прочностью на сжатие 1,23 МПа.

Ключевые слова: пористый геополимер, золошлаковые отходы, стеклобой, песок, Новочеркасская ГРЭС, Северодвинская ТЭЦ-1.

Введение. Угольная генерация на протяжении многих лет является основой мировой электроэнергетики. По данным Международного энергетического агентства, доля угольной генерации в 2024 году составила более 36 %, что выделяет уголь, как ключевой источник энергии. Уголь по-прежнему играет важную роль в энергетическом балансе многих стран, несмотря на большие усилия по переходу на более чистые и устойчивые источники энергии. За последние 5 лет не наблюдается критического увеличения темпов угольной генерации электричества, но все равно потребление угля сохраняется на высоком уровне, что негативно сказывается на климате и экологической ситуации [1].

Сохранение объёмов угольной генерации приводит не только к росту выбросов углекислого газа (CO₂), но также к образованию значительных объёмов твердых минеральных отходов. Известно, что в мире их ежегодный прирост достигает более 900 млн тонн, что ставит под угрозу качество жизни людей и может нанести вред экосистемам, находящимся вблизи угольных электростанций [2]. При этом необходимо учитывать, что контроль за данными отходами требует значительных ресурсов и технологий, а также принятия адекватных мер по снижению

степени их воздействия на окружающую среду. В условиях глобального изменения климата такая ситуация вызывает особую озабоченность и подчеркивает необходимость поиска дополнительных методов утилизации или переработки генерируемых отходов.

Опыт переработки отходов угольной генерации в мире достаточно обширен. Так, в Китае и Индии, при генерации около 550 и 160 млн т золошлаковых отходов в год соответственно, уровень их переработки составляет более 65 % в каждом случае. Большинство отходов утилизируют в цементной промышленности или при производстве других строительных материалов, таких как кирпич или асфальтобетон, а также в сельском хозяйстве в качестве мелиорантов [3–5]. В России утилизация золошлаковых отходов составляет не более 15 % при их ежегодном образовании более 20 млн т, что в сравнении с вышеупомянутыми странами является крайне незначительным показателем. При этом, в настоящее время, совокупный объём накопленных отходов оценивается от 1,5 до 2,0 млрд т [6–8].

Золошлаковые отходы тепловых электростанций представлены тремя основными материалами – золой-уноса, топливными шлаками и зо-

лошлаковой смесью. Зола-уноса представляет собой тонкодисперсный пылевидный материал, образованный в результате улавливания мелких минеральных частиц системами циклонов и складированный в специальных бункерах хранения. Микроструктурный состав золы-уноса выражен наличием полых остеклованных шариков, называемых алюмосиликатными полыми микросферами (АСПМ), с размерами до 100 мкм [9, 10]. В результате сжигания угля происходит оплавление его минеральной части с образованием АСПМ, газовая фаза которых представлена, в основном, углекислым газом и азотом. Зола-уноса, как наиболее ценный отход угольной генерации нашла наибольшее применение. Так, например, ее используют в цементной промышленности в качестве добавок при производстве портландцемента, в строительстве – для приготовления строительных, кладочных растворов, в дорожной промышленности и гидротехнике – для возведения грунтовых насыпей [11, 12].

Топливные шлаки представляют собой полностью рентгеноаморфный стекловидный материал, также образованный в результате высокотемпературного плавления и последующего охлаждения расплава в специальных емкостях с водой, расположенных под котлами. Однако, в отличие от золы-уноса, топливные шлаки не нашли широкого применения в промышленности. Это происходит по нескольким причинам: образование золы из минеральной части твердого топлива происходит в больших объемах, чем шлака – 80 и 20 %, соответственно, что выделяет первый как более крупнотоннажный отход; шлаки требуют дополнительной обработки, поскольку, преимущественно, представляют собой кусковой материал размерами до 40 мм; шлаки до 95 % состоят из стеклофазы, что обуславливает их высокорекреационную способность и низкую пуццолановую активность. Основопологающим фактором химического состава топливных шлаков является химический состав каменных углей, а также их месторождение. Главным образом, они подвергаются дроблению на мелкие фракции, смешению с тяжелыми фракциями золы (золы провала) с образованием золошлаковой смеси, которую, в свою очередь, с помощью системы гидравлических транспортирующих установок отправляют на золошлакоотвалы. Так, образованная золошлаковая смесь является полидисперсным материалом, включающим в себя довольно крупные (2–3 см) куски топливных шлаков [8, 14]. Поскольку вышеперечисленные крупнотоннажные отходы содержат в себе большое количество высоко реакционноспособной стеклофазы, легко подвергаются механической

обработке, дроблению и помолу, то их использование для получения геополлимерных материалов является наиболее перспективным.

Геополлимерные материалы представляют собой новый класс вяжущих, получаемых путем активации алюмосиликатного сырья в сильнощелочной среде. Впервые, подобное название было предложено в 1978 году французским материаловедом – Джозефом Дэвидовицем [18]. На ранних этапах развития технологии геополлимерных материалов, основным сырьем для их получения являлся каолин, подвергавшийся высокотемпературной обработке. Полученный таким образом материал являлся весьма дорогим и не конкурентоспособным по сравнению с классическими аналогами, однако дальнейшие исследования позволили установить перспективы использования для получения геополлимерных материалов – многотоннажных отходов угольной генерации, уже прошедших на стадии своего образования термическую обработку [19–23].

Геополлимеры представляют собой алюмосиликатные материалы, состоящие из колец тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$, и образующие двух- и трехмерные структуры, соединенные кислородным мостиком. Несмотря на большое количество вопросов, связанных с протеканием процесса геополлимеризации, выделяют три параллельно протекающие стадии [23]:

1. Активация алюмосиликатных компонентов: растворение SiO_2 и Al_2O_3 в щелочной среде – концентрированном растворе гидроксида натрия или гидроксида калия;
2. Разрушение геополлимерных структур в исходном сырье природного или техногенного происхождения и образование мономеров, представленных в виде коротких геополлимерных цепочек;
3. Схватывание и уплотнение материала, в результате полимеризации образовавшихся мономеров.

Геополлимерные материалы в перспективе могут найти применение в строительстве зданий, сооружений и дорог, в том числе, и в экстремальных условиях, поскольку способны выдержать до 150 циклов оттаивания-замораживания [24, 25]. Однако их широкое применение на данный момент ограничивается использованием в качестве основного сырья техногенных отходов, поскольку из-за этого усложняется предсказание эксплуатационных свойств готового материала [26, 27].

В свою очередь, химический состав, включая содержание SiO_2 и Al_2O_3 в золошлаковых отходах, может варьироваться в широком диапазоне. Известно, что на данный фактор наиболь-

шее влияние оказывает вид сжигаемого угля (бурый или каменный) и температура его сжигания. В следствии нестабильности химического состава техногенных отходов очень сильно разнятся свойства геополимерных материалов, что сдерживает использование легкодоступного сырья для их синтеза. Известно, что в настоящее время для геополимеров не существует нормативных документов, таких ГОСТ или ТУ, которые регламентировали свойства требуемого сырья. Поэтому так важно найти решение в виде некоторой характеристики для унификации его качества. Многие исследователи считают соотношение Si/Al, как значимый фактор при формировании прочностных свойств у геополимерных материалов [28]. Наибольшее влияние оказывает увеличение концентрации кремния, так как при его введении увеличивается содержание геополимерного геля, и, следовательно, увеличивается степень полимеризации, которое приводит к упрочнению геополимерного каркаса. Следует отметить, что согласно принципу несовместимости алюминия Левейштейна, тетраэдры $[AlO_4]$ не могут быть соединены друг с другом, поэтому в геополимерной системе существуют только структуры Si–O–T, где T = Si или Al: структура Al–O–Al не может быть получена в реакции геополимера, когда в сырье содержится больше Al_2O_3 [29]. В следствие этого, наиболее перспективным решением будет выступать изменение данного соотношения путем корректировки химического состава только по оксиду SiO_2 , как для прогнозирования, так и для достижения их наилучших показателей физико-механических характеристик.

Исходя из вышесказанного, необходимым условием для синтеза геополимеров является использование алюмосиликатного сырья, и, поскольку они представляют собой связанные цепочки тетраэдров $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$, то, соответственно, их структурообразующими оксидами являются SiO_2 и Al_2O_3 . В связи с этим, целью настоящего исследования является корректировка химического состава пористого геополимера путем введения кремнеземсодержащих добавок, изменяющих соотношение Si:Al. Данное исследование позволит изучить влияние химического состава на физико-механические показатели синтезированных пористых геополимеров, что в дальнейшем поможет синтезировать материалы с повышенными показателями технико-эксплуатационных свойств.

Материалы и методы. Для исследования влияния химического состава золошлаковых отходов на физико-химические и технико-эксплуатационные свойства пористых геополимеров в

качестве алюмосиликатного сырья использовались золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС (г. Новочеркасск, Ростовская область, Россия) и Северодвинской ТЭЦ-1 (г. Северодвинск, Архангельская область, Россия). Золошлаковые отходы Северодвинской ТЭЦ-1 в данном исследовании будут представлены для сравнения, поскольку пористые геополимеры на их основе обладают более высокими эксплуатационными характеристиками. Химический (табл. 1) и рентгенофазовый составы (рис. 1) применяемых золошлаковых отходов представлены ниже. Как видно, основными компонентами в обоих случаях являются SiO_2 и Al_2O_3 , суммарное содержание которых составляет более 70 %. Соотношение SiO_2/Al_2O_3 у золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС составляет 2,72; у Северодвинской ТЭЦ-1 – 3,44. Содержание CaO в исследуемых золошлаковых отходах составляет менее 10%, что определяет их как низкокальциевые. Кристаллическими фазами в обоих случаях является диоксид кремния (SiO_2) в форме α -кварца, а также гематит, в случае золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС. Количественный фазово-минеральный состав золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1 представлен на $79,4 \pm 0,7$ % аморфной и $20,6 \pm 0,4$ % кристаллической структурой в виде α -кварца. В свою очередь, отходы Новочеркасской ГРЭС представлены на $75,8 \pm 0,7$ % аморфной и $24,2 \pm 0,8$ % кристаллической фазой ($16,7 \pm 0,7$ % α -кварца и $7,5 \pm 0,1$ % гематитом). Истинная плотность золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС составляет 2356 кг/м^3 , Северодвинской ТЭЦ-1 – 2034 кг/м^3 .

Как упоминалось ранее, значимым фактором при формировании свойств у геополимерных материалов является соотношение Si/Al, то в следствии этого предложено повысить его путем увеличения содержания SiO_2 в алюмосиликатном сырье, что достигли с помощью приготовления шихтовой смеси с добавлением кремнеземсодержащих сырьевых материалов различной степени кристалличности: кварцевого песка Карпов-Ярского месторождения (Ростовская область, Россия) и боя белого тарного стекла (Табл. 1). Все перечисленные сырьевые материалы сушили до постоянной массы.

Для щелочной активации алюмосиликатных компонентов в качестве активирующего раствора использовали смесь жидкого стекла (гидросиликат натрия, силикатный модуль = 2, содержание воды – 55 масс. %, ЛенРеактив, Санкт-Петербург, Россия) и раствора NaOH (Сантрейд, Лермонтов, Ставропольский край, Россия). Для приготовления раствора использовали отдельную емкость, в которой смешивали заранее отвешенную навеску

гранулированного NaOH с чистотой 99 % и дистиллированную воду до получения молярной

концентрации 12 моль/л. Технология синтеза пористых геополимеров (рис. 2) представлена ниже.

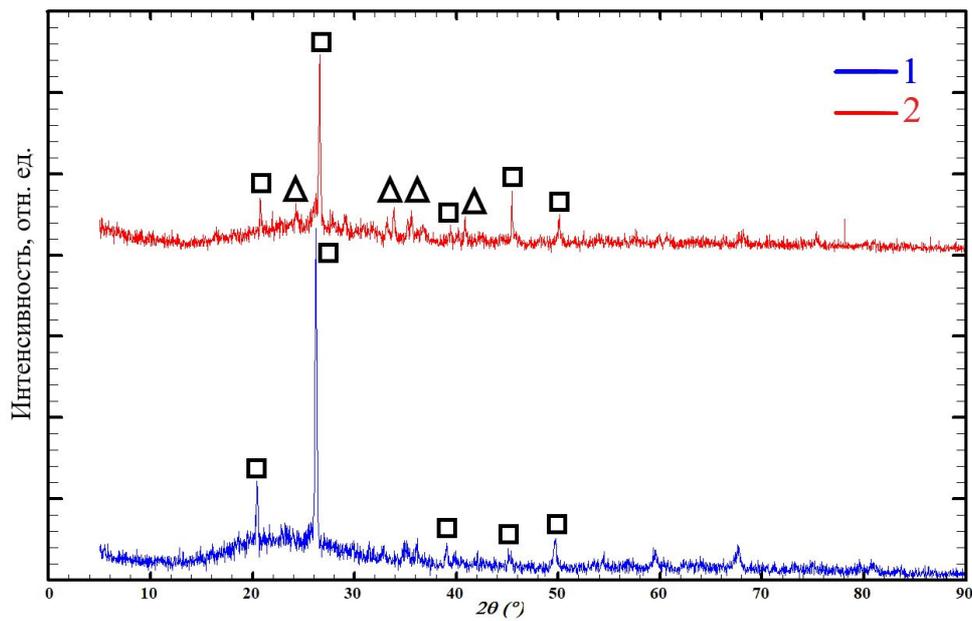


Рис. 1. Рентгенограмма золошлаковых отходов
1 – Северодвинской ТЭЦ-1; 2 – Новочеркасской ГРЭС; □ – α-кварц, Δ – гематит

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов, масс. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП
ЗШО Новочеркасской ГРЭС	51,2	18,8	10,3	2,1	0,9	3,0	3,1	0,8	0,1	0,1	0,3	9,3
ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1	61,6	17,9	6,0	2,8	3,6	2,3	2,1	0,9	0,1	0,2	0,3	2,2
Стеклобой	71,2	2,7	0,8	7,6	13,2	0,8	3,4	–	–	–	0,2	0,1
Песок кварцевый	98,9	0,3	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	0,7
Жидкое стекло	29,2	0,6	0,1	–	14,3	–	0,2	–	–	–	0,1	55,5
NaOH	–	–	–	–	77,5	–	–	–	–	–	–	22,5

Геополимерная смесь



Рис. 2. Технология синтеза пористых геополимеров

Приготовленный раствор активирующего вещества вливали в навеску золошлакового отхода или в заранее смешанную навеску отхода с корректирующей добавкой. Перемешивание полученной геополимерной суспензии вели в течение 120 с в смесителе (ТЛ-020, Дзержинск ТехноМаш, г. Дзержинск, Нижегородская область, Россия) при 180 оборотах/мин. После приготовления смеси в составы добавляли порообразователь порошок алюминия, после чего смесь перемешивали еще 30 с при аналогичных условиях. Далее полученную геополимерную суспензию разливали в кубические формы с длиной ребра 30 мм и отправляли на отверждение. Отверждение геополимерной смеси проводили в сушильном шкафу ДО-80-01 (Смоленское специальное конструкторско-технологическое бюро, Смоленск, Россия) при температуре 80 ± 2 °С в течение 24 часов.

Для исследования технико-эксплуатационных и физико-химических свойств синтезированных пористых геополимерных материалов были выбраны следующие методы и характеристики: химический (оксидный) состав, насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$, предел прочности на сжатие, МПа, пористость, %, и теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Подробные используемые методики измерений и формулы опубликованы в предыдущих исследованиях [13, 30]. Каждое записанное тестовое значение представляет собой средний показатель из 3 измерений.

Размер и распределение пор определяли по микрофотографированию в высоком разрешении на стереомикроскопе SZM-110 (The Western Electric & Scientific Works, Ambala Cantt, Ambala, Naguana, Индия) с помощью программного обеспечения Nano Measurer 1.2. Анализ микроструктуры был выполнен с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 (FEI Company, Хилсборо, Орегон, США), работающего при 20 кВ и настроенного на использование детекторов обратного рассеяния вторичных электронов.

Количественный и качественный фазовый состав синтезированных образцов определяли с помощью порошкового рентгенофазового анализа (XRD). Образцы измельчали и исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific, USA). Использовано характеристическое излучение медного анода (длины волн $\text{CuK}\alpha_1$ 1,5406 Å, $\text{CuK}\alpha_2$ 1,5444 Å). Условия съёмки: 35kV-30 mA. Интерпретация данных проводилась с использованием программного комплекса Crystallographica Search-Match Version 3 базы данных ICDD PDF 2 (Международный центр дифракционных данных) и с применением программного обеспечения MAUD. Микроскоп и дифрактометр входят в

состав ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Инфракрасную спектроскопию проводили на ИК-Фурье-спектрометре WQF-530A (Rayleigh, China) в среднем инфракрасном диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} . Однако для наибольшей информативности в исследовании представлены ИК-спектры с волновыми числами от 500 до 1800 см^{-1} . Съёмку проводили на поглощение в количестве 16 сканов.

Основная часть. Для расчета необходимого соотношения золошлаковые отходы/ корректирующая добавка (бой тарного стекла или песок) использовался метод расчета шихтовой смеси с заданным химическим составом с двумя неизвестными переменными. Как упоминалось ранее, в качестве сырьевых материалов использовались компоненты с химическими составами, представленными в таблице 1. Поскольку разница отношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в золошлаковых отходах между Новочеркасской ГРЭС и Северодвинской ТЭЦ-1 весьма существенна, то в первой решено увеличить содержание SiO_2 до показателей последней.

Согласно проведенным расчетам для увеличения содержания в химическом составе вышеуказанного оксида были получены следующие соотношения: «золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС: стеклобой» – 92 : 20, «золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС : песок» – 95 : 13; приведенные значения к 100% алюмосиликатного сырья – 82 : 18 и 88 : 12, соответственно. Поскольку в исходной сырьевой смеси содержится 70 % золошлаковых отходов (состав С и Н), то модифицированный компонентный состав сырьевой смеси (табл. 2) также указан в пересчете всех компонентов на 100 масс. %, однако, для более равномерного распределения, сухие компоненты следует смешивать в указанном выше соотношении.

Маркировка компонентных составов, следующая: в составе С геополимер синтезирован на основе золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1, в составе Н – на основе золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС. Символ «с» в составе Нс обозначает добавку стеклобоя, а символ «п» в составе Нп – добавку песка. Исходя из вышесказанных компонентного состава и технологии синтеза, были получены результаты химических составов пористых геополимеров (табл. 3), приведенных к 100 %.

С применением вышеуказанной методологии, исследованы основные характеристики пористых геополимеров (табл. 4). Также приведены усредненные гистограммы распределения размеров пор в исследуемых составах (рис. 4).

Таблица 2

Компонентный состав сырьевой смеси, масс. %

№ состава	Золошлаковые отходы (ТЭЦ)	Добавка	Порошок NaOH	Вода	Жидкое стекло	Алюминиевая пудра, сверх 100
Нс	57,0	13,0	2,5	5,0	22,5	2,0
Нп	61,0	9,0	2,5	5,0	22,5	2,0
Н	70,0	–	2,5	5,0	22,5	2,0
С	70,0	–	2,5	5,0	22,5	2,0

Таблица 3

Химические составы синтезированных пористых геополимеров, масс. %

№ состава	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП
Нс	47,3	11,9	6,3	2,3	7,7	1,9	2,4	0,5	0,1	0,1	0,2	19,3
Нп	48,9	12,3	6,7	1,4	6,0	1,9	2,1	0,5	0,1	0,1	0,2	19,8
Н	44,6	14,0	7,6	1,6	6,1	2,2	2,3	0,5	0,1	0,1	0,3	20,6
С	52,3	13,3	4,4	2,1	8,1	1,7	1,5	0,7	0,1	0,2	0,3	15,3

На основе представленных компонентных смесей и разработанной технологии, описанной

ранее, были получены образцы со следующей внутренней структурой (рис. 3).

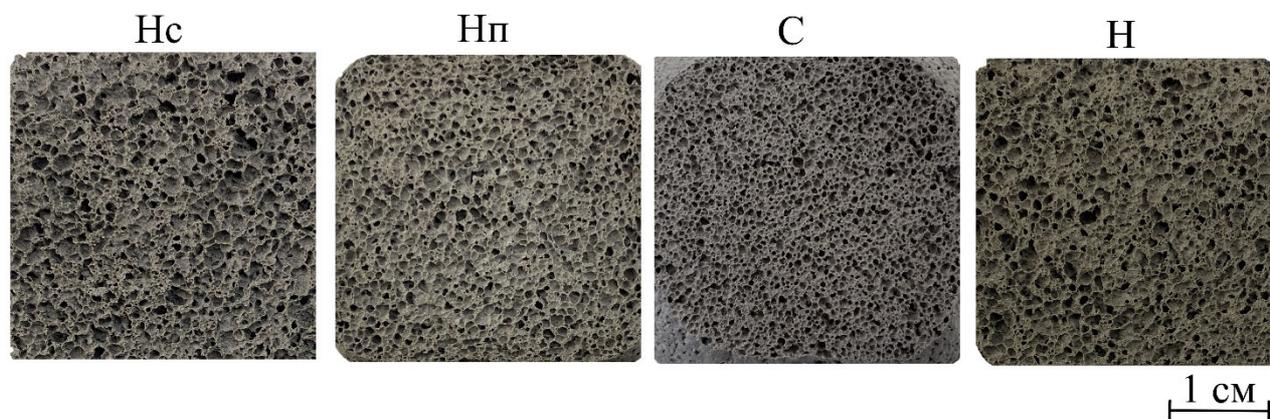


Рис. 3. Макроструктура синтезированных геополимеров

Таблица 4

Усредненные характеристики синтезированных образцов

Состав	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Соотношение Si/Al
Нс	413 ± 13	1,34 ± 0,06	83,1 ± 1,2	0,0909 ± 0,0059	3,97
Нп	391 ± 15	1,23 ± 0,04	83,7 ± 0,9	0,0864 ± 0,0067	3,98
Н	434 ± 21	0,68 ± 0,03	81,4 ± 1,4	0,0960 ± 0,0089	3,19
С	408 ± 16	1,56 ± 0,04	79,9 ± 1,1	0,0922 ± 0,0075	3,93

Геополимеры состава С обладают наибольшей прочностью 1,56 МПа в сравнении с остальными составами. Это, главным образом, связано с исходным химическим составом используемого алюмосиликатного сырья – соотношение Si/Al составляет 3,93. Перцентили распределения диапазона размеров пор D50 и D99 составляют 0,31 и 2,89 мм, соответственно, что указывает на наиболее равномерно развитую пористую структуру состава без включения крупных макропор. Следует отметить разницу пористости в 2,4 % между составами С и Нс при практически идентичной объемной плотности. Известно, что на

пористость, помимо интенсивности пенообразования, используемого вспенивающего агента, оказывает влияние объемная и истинная плотности исходных сырьевых материалов. Истинная плотность золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС с применением стеклобоя выше в среднем на 380 кг/м³, чем плотность золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1. Поэтому при равном значении объемной плотности геополимеров, пористость выше у образцов с более высокой истинной плотностью исходного алюмосиликатного сырья.

Состав серии Н, наоборот, характеризуется наименьшей предельной прочностью на сжатие

среди всех исследуемых составов. Соотношение Si/Al также демонстрирует наименьшее значение – 3,19. При этом процентиля распределения диапазона размеров пор D50 и D99 составляют 0,39 и 4,24 мм, соответственно, что негативно отражается на предельной прочности геополимеров. Введение в компонентную смесь кварцевого песка (состав Нп) повысило соотношение Si/Al на 25 % с 3,19 до 3,98, что положительно отразилось на увеличении предельной прочности на 80 % с 0,68 до 1,23 МПа, относительно состава Н без добавок. Снижение плотности на 11 % с 434 до 391 кг/м³, вероятно связано с микроструктурой состава, поскольку при изучении межпоровых перегородок с помощью сканирующей электрон-

ной микроскопии наблюдается огромное количество пустот между сферическими зольными частицами. Процентиля распределения диапазона размеров пор D50 и D99 составляют 0,35 и 4,96 мм.

При добавлении стеклобоя наблюдается аналогичная тенденция: повышение соотношения Si/Al на 24,5 % ведет к увеличению предельной прочности на сжатие на 97 % с 0,68 до 1,34 МПа и уменьшению объемной плотности на 5 % с 434 до 413 кг/м³ относительно базового состава Н, соответственно, что также является превосходным результатом. Процентиля распределения диапазона размеров пор D50 и D99 составляют 0,37 и 3,25 мм.

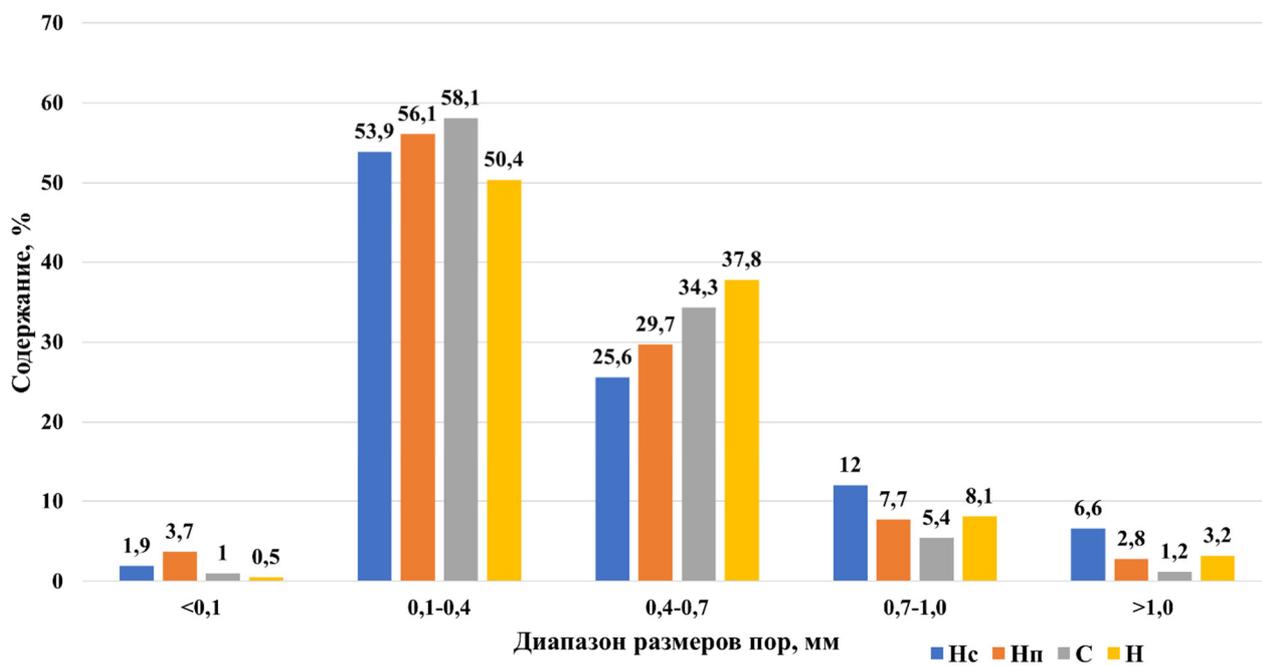


Рис. 4. Гистограммы распределения диапазона размеров пор

При этом, сравнивая совокупные характеристики пористых геополимеров составов Нп и Нс видно, что разница между ними составляет 3 %, что можно отнести больше к погрешности, чем к демонстрации явного результата. Поэтому, с точки зрения экономической составляющей, для получения пористых геополимеров с улучшенными физико-механическими характеристиками предпочтительнее будет использовать природное сырье в виде песка, чем более дорогой аналог в виде стеклобоя.

Влияние корректирующих добавок на физико-механические свойства можно объяснить следующим образом: на последней стадии геополимеризации протекают стадии поликонденсации и осаждения, при которых происходит упорядочивание мономеров (моносиликатов и моноалюминатов) в трехмерную сеть Si–O–Si и Si–O–Al. При введении в сырьевую смесь дополнительных силикатных компонентов происходит

повышение соотношения Si/Al, что, в свою очередь, ведет к вступлению в реакцию большего количества мономеров, и, соответственно, при этом образуется большее количество звеньев тетраэдров [SiO₄], которые повышают прочность алюмосиликатной структуры синтезированных геополимеров. При этом при повышении данного соотношения происходит увеличение показателей физико-механических характеристик, что можно наблюдать в представленной выше таблице.

СЭМ-изображения (рис. 5) микроструктуры синтезированных геополимеров на основе золашлаковых отходов с добавлением стеклобоя и песка представлены ниже.

Анализ СЭМ-изображений микроструктуры позволил установить, что во всех рассматриваемых случаях материал межпоровых перегородок представлен в основном частицами сферической формы – полыми алюмосиликатными зольными

микросферами, образованными при высокотемпературном сжигании угля в котлоагрегатах ТЭЦ. Как упоминалось выше, данная структура обладает очевидным недостатком – большим количеством пустот между сферическими частицами, что отрицательно влияет на конечную прочность образцов. Также обнаружены крупные частицы размерами около 100 мкм неправильной формы – шлаковой составляющей золошлаковой смеси. В составе Нп структура представлена конгломератным типом, в котором находятся вкрапления частиц песка окатанной формы. В составе Нс, наоборот, структура представлена небольшими агломератами частиц (размером до 40 мкм) угловатой формы в виде размолотого стекла (стеклобоя). Таким образом, во всех рассматриваемых случаях геополимер представляет собой

материал, состоящий из частиц сферической и остроугольной форм, связанных между собой продуктами реакции щелочного активатора и алюмосиликатной основы. Как видно из полученных СЭМ-изображений, увеличение предельной прочности пористых геополимеров при добавлении кремнеземсодержащих добавок также связано с более плотным распределением частиц по геополимерному композиту и, как следствие, уменьшенному количеству пустот, относительно состава Н.

Рентгенофазовый анализ (рис. 6) проведен с целью исследования кристаллических пиков, необходимых для идентификации фаз, связанных с образованием пористых геополимеров.

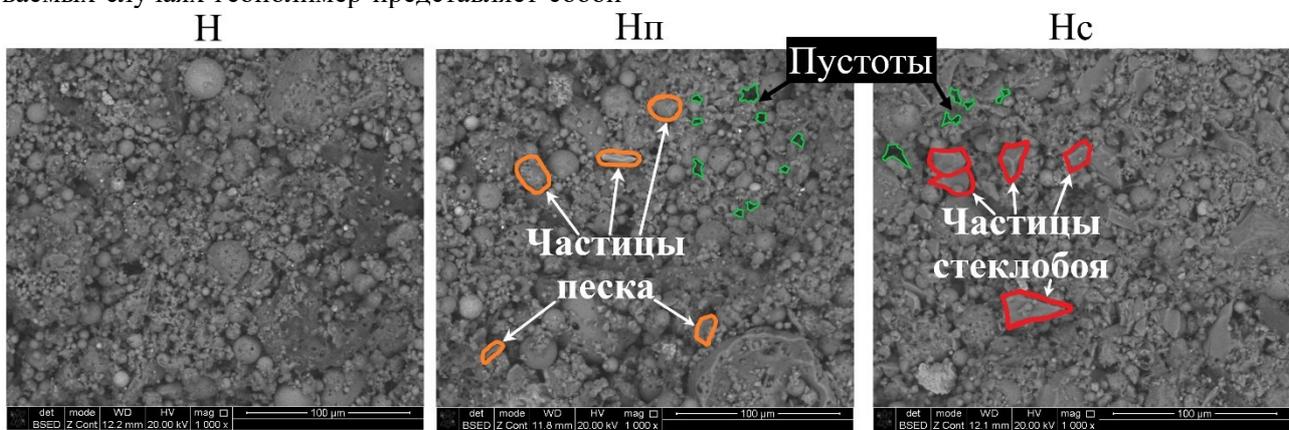


Рис. 5. СЭМ-изображения микроструктуры геополимеров, ×1000

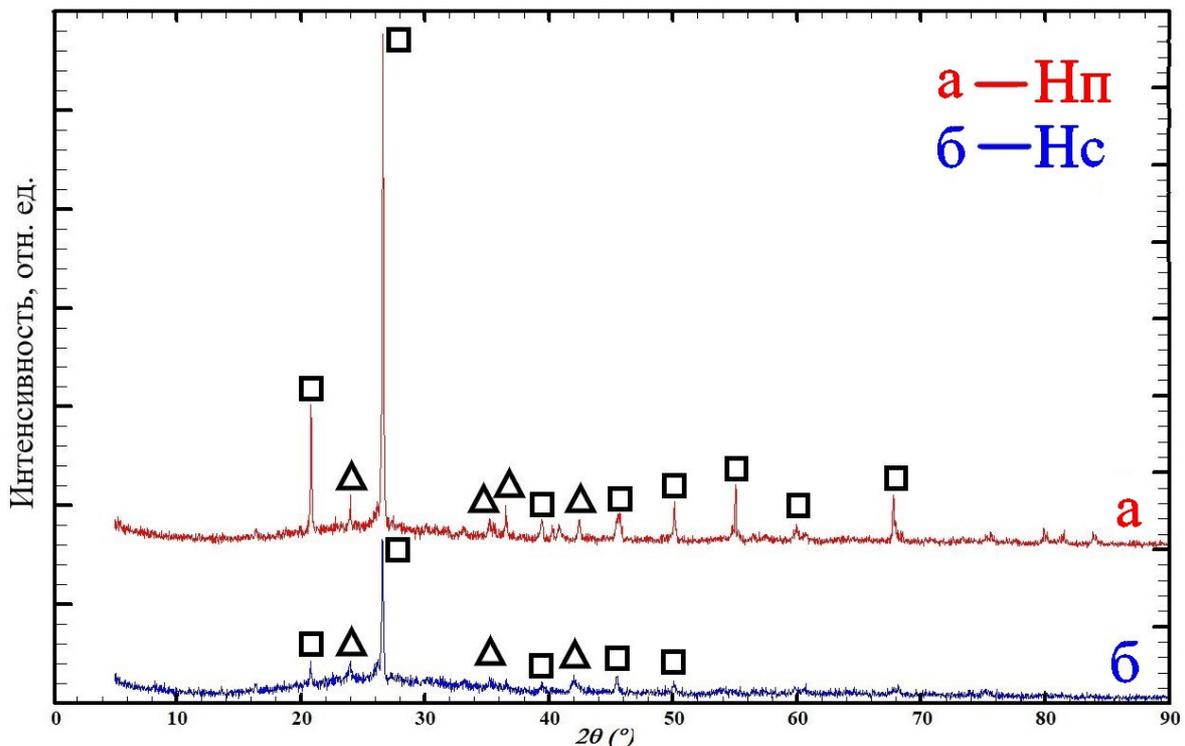


Рис. 6. Рентгенограмма пористых геополимеров на основе Новочеркасской ГРЭС с применением добавки а – песка; б – стеклобоя; □ – α-кварц; Δ – гематит

Анализируя представленные рентгенограммы, можно сделать вывод, что рентгенограммы обоих составов схожи, однако разница наиболее заметна в степени интенсивности кристаллических пиков: использование песка вместо стеклобоя в виде корректирующей добавки значительно повысило интенсивность пиков. В обоих случаях идентифицированные кристаллические фазы – α -кварц (диоксид кремния SiO_2 , PDF № - 79-6237) и на границе чувствительности прибора – гематит (Fe_2O_3 , номер карточки PDF № - 89-8104), что также подтверждается ранее исследованным химическим составом. Состав Нп (Рис. 6, б) представлен на $62,7 \pm 2,1$ % алюмосиликатной стеклофазой и на $37,3 \pm 0,7$ % кристаллической ($31,5 \pm 0,6$ % α -кварц и $5,8 \pm 0,1$ % гематит). Увеличение интенсивности пиков и содержания кристаллической фазы на 13,1 %, в сравнении с чистыми золошлаковыми отходами Новочеркасской ГРЭС, вызвано добавлением песка, поскольку он представляет собой кристаллическое вещество, состоящее более чем на 98 % из диоксида кремния.

В свою очередь, состав Нс представлен на $87,2 \pm 2,4$ % алюмосиликатной стеклофазой и на $12,8 \pm 0,6$ % кристаллической ($8,7 \pm 0,5$ % α -кварц и $4,1 \pm 0,1$ % гематит). При добавлении стеклобоя, наоборот, наблюдается увеличение содержания аморфной составляющей на 11,4 %, в сравнении с золошлаковыми отходами Новочеркасской ГРЭС. Полученный результат связан с избыточной внутренней энергией стекла, что обуславливает его большую реакционную способность и повышенную интенсивность взаимодействия с щелочным активатором. В следствие этого, α -кварц и гематит, при взаимодействии с одним из компонентов щелочного активатора – гидроксидом натрия, частично перешли в алюмосиликатную стеклофазу, что и подтверждается результатами количественного рентгенофазового анализа.

Структуры и полученные связи пористых геополимеров охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии (рис. 7).

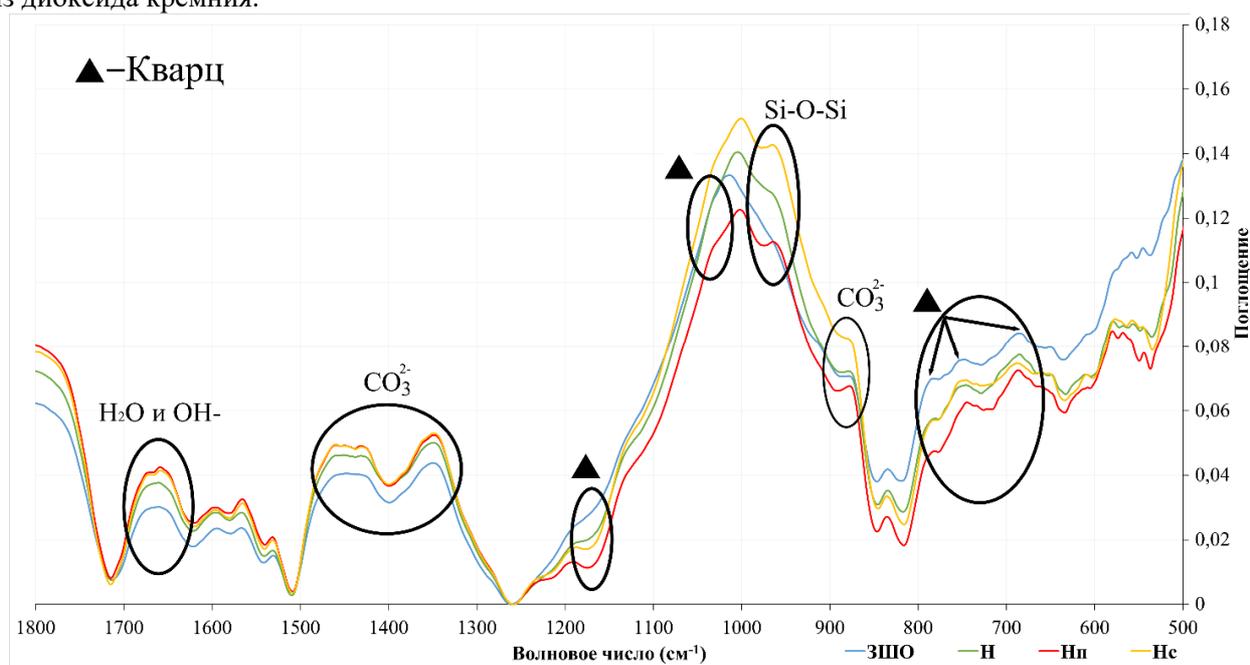


Рис. 7. Инфракрасные спектры пористых геополимеров и золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС

Представленные инфракрасные спектры характеризуется набором схожих полос поглощения кристаллических и аморфных фаз. Наиболее важным является область волновых чисел $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, определяемая ассиметричными валентными колебаниями Si-O-Si . Она состоит из нескольких различных пиков кристаллического кварца: плеча на 1035 см^{-1} (наиболее заметно на спектре Нп) и плеча на 1170 см^{-1} . Также присутствие кварца подтверждает наличие пиков 787, 757 и 684. Широкий основной профиль $850\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ с максимальными пиками $1020\text{--}995\text{ см}^{-1}$

определяет преимущественно алюмосиликатную стеклофазу, которая состоит из структурных фрагментов различной степени связности (соотношение мостиковых и немостиковых связей кислорода в тетраэдрических структурах $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$), что и определяет наличие полос поглощения с разной интенсивностью. К тому же, постепенное снижение пиков по принципу $\text{Нс} > \text{Н} > \text{ЗШО} > \text{Нп}$ связано с различным содержанием стеклофазы, что подтверждается результатами количественного рентгенофазового анализа.

Смещение вершины пика с 1020 (золошлаковые отходы) на 1005–995 см^{-1} (составы Н и Нп, Нс) связывают с успешным протеканием реакции полимеризации. Считается, что положение пика зависит от содержания Si–O–T в продуктах, так как замещение Si на Al в тетраэдре приводит к уменьшению угла и силы связи T–O–T, поскольку константа силы валентной связи Al–O меньше, чем Si–O. При этом, стеклофаза реагирует с щелочным активатором, образуя геополимерный (алюмосиликатный) гель который увеличивает прочность геополимерного каркаса. С повышением содержания Al в тетраэдрах пик смещается в сторону низкого волнового числа – соответственно, чем больше расстояние перемещения, тем больше структур Si–O–T сместилось в сторону низкого волнового числа. Это указывает на то, что чем больше связей Si–O были замещены на Al–O, тем более успешно протекала реакция полимеризации [31].

Также для всех составов геополимеров характерно плечо валентных колебаний Si–O–Si с пиком на $\sim 960 \text{ см}^{-1}$, связанное с реакцией растворения кремнезема щелочью. Однако из-за различной степени кристалличности исходных материалов пики различаются интенсивностью: в геополимере состава Н он менее выражен, а в золошлаковых отходах полностью отсутствует. Широкий пик поглощения 1656 см^{-1} является асимметричным пиком колебаний растяжения и изгиба группы O–H, что указывает на переход свободной воды в связанную в результате реакции гидратации. Широкие пики поглощения $\sim 1460\text{--}1340$ и 880 см^{-1} связаны с образованием небольшого количества карбонатов в следствие протекания процессов карбонатизации щелочной системы: сперва раствора, затем отвержденного геополимерного каркаса.

Таким образом, полученные пористые геополимеры по фазовому составу представляют собой стеклокристаллические материалы. Такая структура обеспечивает более высокую предельную прочность на сжатие в сравнении со стекломатериалами, например, пеностеклом. Дополнительным преимуществом представленной технологии является отсутствие стадии высокотемпературной обработки, что делает её более энергоэффективной и экономически выгодной.

Выводы. Показано, что путем увеличения соотношения Si/Al можно регулировать физико-механические свойства и получать материалы с более высокими технико-эксплуатационными характеристиками.

1. Установлено, что алюмосиликатная смесь «золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС: стеклобой» в соотношении 82 : 18, позволяет увеличить соотношение на 24,5 % с 3,19 до

3,97, что приводит к увеличению предельной прочности на сжатие относительно базового состава Н на 97 % с 0,68 до 1,34 МПа и уменьшению объёмной плотности на 5 % с 434 до 413 $\text{кг}/\text{м}^3$;

2. Смешение алюмосиликатной смеси «золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС : песок» – 88 : 12, позволяет увеличить соотношение на 25 % с 3,19 до 3,98, что приводит к увеличению предельной прочности на сжатие относительно базового состава Н на 80 % с 0,68 до 1,23 МПа и уменьшению объёмной плотности на 11 % с 434 до 391 $\text{кг}/\text{м}^3$. Помимо повышения соотношения Al/Si, увеличение предельной прочности на сжатие также связано с улучшенным заполнением межпоровых перегородок геополимерного композита частицами песка и стеклобоя, которые не вступили в реакцию с щелочным активатором;

3. Введение песка увеличивает содержание кристаллической фазы в пористых геополимерах на 13,1 % в сравнении с золошлаковыми отходами, поскольку песок представляет собой кристаллический материал, состоящий более чем на 98 % из диоксида кремния; стеклобой, в свою очередь, увеличивает содержание аморфной фазы на 11,4 %, поскольку представляет собой полностью аморфный материал. Наибольший показатель предельной прочности на сжатие у состава Нс связан с избыточной внутренней энергией стекла, обуславливающий его большую реакционную способность и повышенную интенсивность взаимодействия с щелочным активатором. Аналогичные результаты получены с применением ИК-спектроскопии;

4. Обе исследуемые корректирующие добавки демонстрируют схожие результаты – разница совокупных показателей физико-механических характеристик не превышает 3 %, что можно отнести к погрешности. Поэтому, с точки зрения экономической составляющей, для получения пористых геополимеров с улучшенными физико-механическими характеристиками все же предпочтительнее будет использовать природное сырьё в виде песка, чем более дорогой аналог в виде стеклобоя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Obiora S. C., Vamisile O., Hu Y., Ozsahin D. U., Adun H. Assessing the decarbonization of electricity generation in major emitting countries by 2030 and 2050: Transition to a high share renewable energy mix // *Heliyon*. 2024. Vol. 10. No. 8. DOI:10.1016/j.heliyon.2024.e28770
2. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Novikov Y.V., Trofimov S.V., Yatsenko V.S. Processing of ash and slag waste from coal-fired power plants into functional geopolymer materials // *IOP Conference*

Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing. 2022. Vol. 1061. No. 1. 012052. DOI: 10.1088/1755-1315/1061/1/012052

3. Luo Y., Wu Y., Ma S., Zheng S., Zhang Y., Chu P. K. Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions // *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28. Pp. 18727–18740. DOI: 10.1007/s11356-020-08864-4

4. Yatsenko E.A., Smolii V.A., Klimova L. V., Gol'tsman B.M., Ryabova A.V., Golovko D.A., Chumakov A.A. Solid fuel combustion wastes at CHPP in the arctic zone of the Russian Federation: Utility in eco-geopolymer technology // *Glass and Ceramics*. 2022. Pp. 1–4. DOI: 10.1007/s10717-022-00414-3

5. Yousuf A., Manzoor S.O., Youssouf M., Malik Z.A., Khawaja K.S. Fly ash: production and utilization in India-an overview // *Journal of Materials and Environmental Science*. 2020. Vol. 11. No. 6. Pp. 911–921.

6. Лам Т.В., Лам Н.З.Т., Самченко С.В. Влияние добавки золошлакового отхода на свойства сульфаломинатного портландцемента // *Вестник МГСУ*. 2019. №. 8(131). С. 991–1003. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.8.991-1003

7. Zhang Z., Provis J.L., Reid A., Wang H. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence // *Cement and concrete research*. 2014. Vol. 64. Pp. 30–41. DOI:10.1016/j.cemconres.2014.06.004

8. Пичугин Е.А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // *Проблемы региональной экологии*. 2019. № 4. С. 77–87. DOI:10.24411/1728-323X-2019-14077

9. Zierold K. M., Odoh C. A review on fly ash from coal-fired power plants: chemical composition, regulations, and health evidence // *Reviews on environmental health*. 2020. Vol. 35. No. 4. Pp. 401–418. DOI:10.1515/reveh-2019-0039

10. Gregorovičová E., Pospíšil J. Ceramic filters for high-temperature flue gas filtration and their regeneration: a review of the current state of knowledge // *Process Safety and Environmental Protection*. 2024. Vol. 190. Pp. 688–703. DOI: 10.1016/J.PSEP.2024.07.088

11. Dwivedi A., Jain M. K. Fly ash–waste management and overview: A Review // *Recent Research in Science and Technology*. 2014. Vol. 6. No. 1. Pp. 30–35.

12. Alam J., Akhtar M.N. Fly ash utilization in different sectors in Indian scenario // *Journal of Materials and Environmental Science*. 2011. Vol. 1. No. 1. Pp. 1–14.

13. Yatsenko E.A., Ryabova A.V., Vil'bitskaya

N.A., Kurdashov V.M., Trofimov S.V., Golovko D.A. Eco-geopolymers based on CHP plant ash-slag waste: Promising materials for road construction in the arctic zone // *Glass and Ceramics*. 2022. Vol. 78. No. 11. Pp. 490–493. DOI: 10.1007/s10717-022-00438-9

14. Sayehi M., Tounsi H., Garbarino G., Riani P., Busca G. Reutilization of silicon-and aluminum-containing wastes in the perspective of the preparation of SiO₂-Al₂O₃ based porous materials for adsorbents and catalysts // *Waste Management*. 2020. Vol. 103. Pp. 146–158. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.12.013

15. Nasir M., Mahmood A. H., Bahraq A. A. History, recent progress, and future challenges of alkali-activated binders – An overview // *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 426. 136141. DOI:10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.136141

16. Kirgiz M.S., Biricik H. Alkali-activated hydraulic binder geopolymer with ground granulated blast furnace slag. *Advance Upcycling of By-Products in Binder and Binder-based Materials* // *Woodhead Publishing*. 2024. Pp. 143–152. DOI: 10.1016/B978-0-323-90791-0.00016-0

17. Revathi T., Vanitha N., Jeyalakshmi R., Sundararaj B., Jegan M., Rajkumar P.K. Adoption of alkali-activated cement-based binders (geopolymers) from industrial by-products for sustainable construction of utility buildings-A field demonstration // *Journal of Building Engineering*. 2022. Vol. 52. 104450. DOI: 10.1016/j.job.2022.104450

18. Luhar I., Luhar S. A comprehensive review on fly ash-based geopolymer // *Journal of Composites Science*. 2022. Vol. 6. No. 8. 219. DOI: 10.3390/jcs6080219

19. Chen S., Ruan S., Zeng Q., Liu Y., Zhang M., Tian Y., Yan D. Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties: A review // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 328. 127064. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127064

20. Li X., Bai C., Qiao Y., Wang X., Yang K., Colombo P. Preparation, properties and applications of fly ash-based porous geopolymers: A review // *Journal of cleaner production*. 2022. Vol. 359. 132043. DOI:10.1016/j.enbuild.2018.02.043

21. Banenzoué C., Bewa C. N., Fotio D., Tchakouté H. K., Tchanga B. T., Rüscher C. H. Physical properties and microstructures of poly (phospho-siloxo) and poly (sialate-siloxo) networks from two metakaolins // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2021. Vol. 58. No. 4. Pp. 452–470. DOI: 10.1007/s43207-021-00122-8

22. Tang J., Liu P., Xue S., Li Y., Zhao Y., Huang K., Liu Z. Optimization of coal fly ash-based porous geopolymer synthesis and application for zinc removal from water // *Ceramics International*.

2023. Vol. 49. No. 4. Pp. 5828–5833. DOI:10.1016/j.ceramint.2022.10.028

23. Rao P.R., Momayez M., Runge K.A., Muralidharan K. Recent developments in thermally insulating materials based on geopolymers – a review article // Mining, Metallurgy & Exploration. 2020. Vol. 37. Pp. 995–1014. DOI:10.1007/s42461-020-00201-0

24. Steinerova M.C. Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure // Ceramics-Silikáty. 2011. Vol. 55. No. 4. Pp. 362–372.

25. Bao W., Yin Y., Mi W., Chen R., Lin X. Durability and microstructural evolution of high-performance ecological geopolymer concrete under low-pressure–salt-erosion–freeze–thaw cycling conditions // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 426. 136197. DOI:10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.136197

26. Milad A., Ali A.S.B., Babalghaith A.M., Memon Z.A., Mashaan N.S., Arafa S., Md. Yusoff N.I. Utilisation of waste-based geopolymer in asphalt pavement modification and construction – A review // Sustainability. 2021. Vol. 13. No. 6. 3330. DOI:10.3390/su13063330

27. Feng J., Zhang R., Gong L., Li Y., Cao W.,

Cheng X. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity // Materials & Design. 2015. Vol. 65. Pp. 529–533. DOI:10.1016/j.matdes.2014.09.024

28. Liu J., Doh J.H., Dinh H.L., Ong D.E., Zi G., You I. Effect of Si/Al molar ratio on the strength behavior of geopolymer derived from various industrial waste: A current state of the art review // Construction and Building Materials. 2022. Vol. 329. 127134. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127134

29. Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. 1954. Vol. 39. Pp. 92–96.

30. Yatsenko E. A., Trofimov S. V., Goltsman B. M., Li W., Smoliy V. A., Ryabova A. V., Klimova L. V., Izvarin A. I. Study on the Curing and Foaming of Surfactant-Modified Geopolymer Gels Based on Ash and Slag Waste from Coal Combustion // Gels. 2023. Vol. 10. 19. DOI:10.3390/gels10010019

31. Wang Y., Liu X., Zhang W., Li Z., Zhang Y., Li Y., Ren Y. Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 244. 118852. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118852

Информация об авторах

Трофимов Сергей Вячеславович, аспирант кафедры общая химия и технология силикатов. E-mail: 23zarj23@mail.ru. Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова. Россия, 346428, Новочеркасск, улица Просвещения, д. 132.

Поступила 04.02.2025 г.

© Трофимов С.В., 2025

Trofimov S.V.

Platov South-Russian State Polytechnical University (NPI)

E-mail:23zarj23@mail.ru

CORRECTION OF THE Si/Al RATIO TO OBTAIN POROUS GEOPOLYMERS WITH IMPROVED PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Abstract. *The article considers the possibility of obtaining porous geopolymers with improved physical and mechanical properties by changing the chemical composition of the initial raw mix, namely, by adjusting the silicon to aluminum ratio in it. The study of component mixtures of various compositions was carried out using the main raw material - ash and slag waste of the Novochoerkassk State District Power Plant with the addition of corrective additives in the form of white container glass scrap or sand. The research methods used were scanning electron microscopy, qualitative and quantitative X-ray phase analysis, as well as classical methods for studying the physical, chemical and mechanical properties of materials: bulk density, ultimate compressive strength, thermal conductivity coefficient and porosity. It was found that increasing the Si/Al ratio by 25 % can significantly improve the technical and operational characteristics of the porous geopolymer relative to the composition without the use of additives: with a decrease in bulk density by 8%, it was possible to increase the ultimate compressive strength by 88 %. According to the conducted physical, chemical and mechanical research, the best component composition was identified, including the prepared raw mix containing ash and slag waste and sand in a ratio of 88:12. As a result, using non-firing technology, materials with a bulk density of 391 kg/m³ and an ultimate compressive strength of 1,23 MPa were obtained.*

Keywords: *porous geopolymer, ash and slag waste, cullet, sand, Novochoerkassk State District Power Plant, Severodvinsk Thermal Power Plant-1.*

REFERENCES

1. Obiora S.C., Bamisile O., Hu Y., Ozsahin D. U., Adun, H. Assessing the decarbonization of electricity generation in major emitting countries by 2030 and 2050: Transition to a high share renewable energy mix. *Heliyon*. 2024. Vol. 10. No. 8. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e28770
2. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Novikov Y.V., Trofimov S.V., Yatsenko V.S. Processing of ash and slag waste from coal-fired power plants into functional geopolymer materials. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 2022. Vol. 1061. No. 1. 012052. DOI: 10.1088/1755-1315/1061/1/012052
3. Luo Y., Wu Y., Ma S., Zheng S., Zhang Y., Chu P. K. Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28. Pp. 18727–18740. DOI:10.1007/s11356-020-08864-4
4. Yatsenko E.A., Smolii V.A., Klimova L.V., Gol'tsman B.M., Ryabova A.V., Golovko D.A., Chumakov A.A. Solid fuel combustion wastes at CHPP in the arctic zone of the Russian Federation: Utility in eco-geopolymer technology. *Glass and Ceramics*. 2022. Pp. 1–4. DOI:10.1007/s10717-022-00414-3
5. Yousuf A., Manzoor S.O., Youssouf M., Malik Z. A., Khawaja K. S. Fly ash: production and utilization in India-an overview. *J Mater Environ Sci*. 2020. Vol. 11. No. 6. Pp. 911–921.
6. Lam T.V., Lam N.Z.T., Samchenko S.V. Effect of ash and slag waste additive on the properties of sulfoaluminate portland cement [Vliyaniye do-bavki zoloshlakovogo otkhoda na svoystva sul'foalyuminatnogo portlandtsementa]. *Bulletin of MGSU*. 2019. No. 8 (131). Pp. 991–1003. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.8.991-1003 (rus)
7. Zhang Z., Provis J.L., Reid A., Wang H. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. *Cement and concrete research*. 2014. Vol. 64. Pp. 30–41. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.06.004
8. Pichugin E.A. Analytical review of the accumulated experience in the Russian Federation of involving ash and slag waste from thermal power plants into economic circulation [Analiticheskiy obzor nakoplennoy v Rossiyskoy Federatsii opyta vovlecheniya v khozyaystvennyy oborot zoloshlakovykh otkhodov teploelektrostantsiy]. *Problems of regional ecology*. 2019. No. 4. Pp. 77–87. DOI: 10.24411/1728-323X-2019-14077 (rus)
9. Zierold K.M., Odoh C. A review on fly ash from coal-fired power plants: chemical composition, regulations, and health evidence. *Reviews on environmental health*. 2020. Vol. 35. No. 4. Pp. 401–418. DOI: 10.1515/reveh-2019-0039
10. Gregorovičová E., Pospíšil J. Ceramic filters for high-temperature flue gas filtration and their regeneration: a review of the current state of knowledge. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024. Vol. 190. Pp. 688–703. DOI: 10.1016/J.PSEP.2024.07.088
11. Dwivedi A., Jain M. K. Fly ash–waste management and overview: A Review. *Recent Research in Science and Technology*. 2014. Vol. 6. No. 1. Pp. 30–35.
12. Alam J., Akhtar M. N. Fly ash utilization in different sectors in Indian scenario. *Int J Emerg Trends Eng Dev*. 2011. Vol. 1. No. 1. Pp. 1–14.
13. Yatsenko E. A., Ryabova A. V., Vil'bitskaya N. A., Kurdashov V. M., Trofimov S. V., Golovko D. A. Eco-geopolymers based on CHP plant ash-slag waste: Promising materials for road construction in the arctic zone. *Glass and Ceramics*. 2022. Vol. 78. No. 11. Pp. 490–493. DOI: 10.1007/s10717-022-00438-9
14. Sayehi M., Tounsi H., Garbarino G., Riani P., Busca G. Reutilization of silicon-and aluminum-containing wastes in the perspective of the preparation of SiO₂-Al₂O₃ based porous materials for adsorbents and catalysts. *Waste Management*. 2020. Vol. 103. Pp. 146–158. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.12.013
15. Nasir M., Mahmood A.H., Bahraq A.A. History, recent progress, and future challenges of alkali-activated binders – An overview. *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 426. 136141. DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.136141
16. Kirgiz M. S., Biricik H. Alkali-activated hydraulic binder geopolymer with ground granulated blast furnace slag. *Advance Upcycling of By-Products in Binder and Binder-based Materials*. Woodhead Publishing. 2024. Pp. 143–152. DOI: 10.1016/B978-0-323-90791-0.00016-0
17. Revathi T., Vanitha N., Jeyalakshmi R., Sundararaj B., Jegan M., Rajkumar P. K. Adoption of alkali-activated cement-based binders (geopolymers) from industrial by-products for sustainable construction of utility buildings-A field demonstration. *Journal of Building Engineering*. 2022. Vol. 52. Pp. 104450. DOI: 10.1016/j.jobe.2022.104450
18. Luhar I., Luhar S. A comprehensive review on fly ash-based geopolymer. *Journal of Composites Science*. 2022. Vol. 6. No. 8. 219. DOI: 10.3390/jcs6080219
19. Chen S., Ruan S., Zeng Q., Liu Y., Zhang M., Tian Y., Yan D. Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties: A review. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 328. 127064. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127064
20. Li X., Bai C., Qiao Y., Wang X., Yang K., Colombo P. Preparation, properties and applications

of fly ash-based porous geopolymers: A review. *Journal of cleaner production*. 2022. Vol. 359. 132043. doi:10.1016/j.enbuild.2018.02.043

21. Banenzoué C., Bewa C.N., Fotio D., Tchakouté H.K., Tchanga B.T., Rüscher C.H. Physical properties and microstructures of poly (phosphosiloxo) and poly (sialate-siloxo) networks from two metakaolins. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2021. Vol. 58. No. 4. Pp. 452–470. DOI:10.1007/s43207-021-00122-8

22. Tang J., Liu P., Xue S., Li Y., Zhao Y., Huang K., Liu Z. Optimization of coal fly ash-based porous geopolymer synthesis and application for zinc removal from water. *Ceramics International*. 2023. Vol. 49. No. 4. Pp. 5828–5833. DOI:10.1016/j.ceramint.2022.10.028

23. Rao P.R., Momayez M., Runge K.A., Muralidharan K. Recent developments in thermally insulating materials based on geopolymers – a review article. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2020. Vol. 37. Pp. 995–1014. DOI:10.1007/s42461-020-00201-0

24. Steinerova M.C. Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure. *Ceramics-Silikáty*. 2011. Vol. 55. No. 4. Pp. 362–372.

25. Bao W., Yin Y., Mi W., Chen R., Lin X. Durability and microstructural evolution of high-performance ecological geopolymer concrete under low-pressure–salt-erosion–freeze–thaw cycling conditions. *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 426. 136197. DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.136197

26. Milad A., Ali A.S.B., Babalghaith A.M., Memon Z.A., Mashaan N.S., Arafa S., Md. Yusoff N.I. Utilisation of waste-based geopolymer in asphalt pavement modification and construction – A review. *Sustainability*. 2021. Vol. 13. No. 6. 3330. DOI: 10.3390/SU13063330

27. Feng J., Zhang R., Gong L., Li Y., Cao W., Cheng X. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity. *Materials & Design*. 2015. Vol. 65. Pp. 529–533. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.09.024

28. Liu J., Doh J. H., Dinh H. L., Ong D. E., Zi G., You I. Effect of Si/Al molar ratio on the strength behavior of geopolymer derived from various industrial waste: A current state of the art review. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 329. 127134. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2022.127134

29. Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1954. Vol. 39. Pp. 92–96.

30. Yatsenko E.A., Trofimov S.V., Goltsman B.M., Li W., Smoliy V.A., Ryabova A.V., Klimova L.V., Izvarin A.I. Study on the Curing and Foaming of Surfactant-Modified Geopolymer Gels Based on Ash and Slag Waste from Coal Combustion. *Gels*. 2023. Vol. 10. P. 19. DOI:10.3390/gels10010019

31. Wang Y., Liu X., Zhang W., Li Z., Zhang Y., Li Y., Ren Y. Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 244. 118852. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118852

Information about the authors

Trofimov, Sergei V. Postgraduate student. E-mail: 23zarj23@mail.ru. Platov South-Russian State Polytechnical University (NPI). Russia, 346428, Rostov region, Novocherkassk, Prosveshcheniya st., 132.

Received 04.02.2025

Для цитирования:

Трофимов С.В. Коррекция соотношения Si/Al для получения пористых геополимеров с улучшенными физико-механическими свойствами // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2025. № 8. С. 82–95. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-8-82-95

For citation:

Trofimov S.V. Correction of the Si/Al ratio to obtain porous geopolymers with improved physical and mechanical properties. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2025. No. 8. Pp. 82–95. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-8-82-95