

## Способы регулирования свойств геополимербетонов

*В.С. Руднов, Е.С. Герасимова*

*Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

**Аннотация:** Геополимеры – это перспективный строительный материал, способный стать альтернативой портландцементу. Их отличает возможность использования промышленных отходов, в частности металлургических шлаков, а также недорогого жидкого стекла. Эти ресурсоэффективные вяжущие можно применять для производства бетонных изделий в условиях стационарных заводов или цехов. В работе приводятся общие направления регулирования структурообразования и свойств геополимеров на основе металлургических шлаков, затворяемых активаторами. Кратко описан механизм твердения геополимеров, основанный на взаимодействии не активных шлаковых компонентов с щелочным активатором и представляющий трехстадийный физико-химический процесс, который приводит к образованию прочной структуры камня. Описывается влияние свойств сырьевых материалов на конечные характеристики продукта.

**Ключевые слова:** геополимер, геополимербетон, алюмосиликатный компонент, щелочной активатор, металлургический шлак, модуль основности, прочность.

В современных условиях развития мировой цивилизации прослеживается тенденция постоянного увеличения влияния человека на окружающую природную среду, в том числе за счет выбросов углекислого газа, застройки новых территорий и резервирования площадей для складирования промышленных отходов (в основном горнодобывающей промышленности и металлургии). При этом, несмотря на развитие науки материаловедения и строительной технологии, основными элементами зданий и сооружений остаются железобетонные конструкции (заводского или объектного изготовления), в которых ключевым компонентом является портландцемент. Ежегодно во всем мире производят 4100 млн т. портландцемента, затрачивая при этом 5 % произведенной энергии, выделяя в атмосферу около 2000 млн т CO<sub>2</sub> и образуя более 10000 млн т отвалов вскрышных и сопутствующих пород [1 – 3]. Таким образом, увеличение объемов строительства приводит к росту объемов потребления вяжущего, а

наиболее действенным способом снижения воздействия на природную среду является замена портландцемента на энерго- и ресурсоэффективные аналоги [4].

По мнению большого количества исследователей, альтернативой в ближайшей перспективе могут стать вяжущие щелочной активации, называемые в мировой научно-технической литературе геополимерами [5 – 8]. Изучение и промышленное изготовление этого вида вяжущего начали в 1865 году в Германии, где стали применять промышленно изготовленный шлаковый цемент. Острый дефицит портландцемента при требуемых высоких темпах строительства в эпоху индустриализации в 1930-х годах активизировало аналогичные работы в России. Глуховский В.Д. в середине XX века развил и систематизировал исследования и ввел новый термин для этого вида вяжущего – «грунтосиликат» [5], который в XXI веке стали называть геополимербетоном.

Геополимеры – композитные вяжущие на основе тонкодисперсных аморфных или кристаллических алюмосиликатных материалов, затворяемых растворами щелочей или солей щелочных металлов, которые затвердевают в геополимерный камень – полимерный трехмерный алюмосиликат, состоящий из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  с общими вершинами [5, 7, 9].

Продолжая традиции Уральской школы цементников, наиболее выдающимися представителями которой были проф. Чебуков М.Ф. и Пьячев В.А., сотрудники кафедры материаловедения в строительстве Института новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина проводят научные изыскания по следующим направлениям исследования геополимербетонов [10, 11]:

– систематизируют существующие техногенные отходы по пригодности в качестве минерального компонента;

---

- изучают влияние технологических параметров на процессы взаимодействия компонентов и технические характеристики конечного продукта;

- занимаются выявлением взаимосвязи свойств сырья и условий протекания реакций с целью оптимизации технологии изготовления и повышения качественных характеристик конечного серийного продукта.

Как и для любого материала, качество конечного продукта определяется в большей степени свойствами сырьевых компонентов: алюмосиликатсодержащего и щелочного активатора твердения. Многими исследованиями экспериментально подтверждено и научно обосновано, что оптимальным щелочным компонентом является натриевое жидкое стекло, состоящее из гидросиликатов натрия, а характеристикой определяющей возможность и эффективность его применения в геополимербетонах является силикатный модуль (отношение  $\text{SiO}_2$  к сумме щелочных оксидов) [5, 7, 9, 10]. Жидкие стекла с модулем от 1,6 до 2,0 имеют допустимое содержание  $\text{SiO}_2$ , обладают необходимой технологической вязкостью и в водном растворе создают требуемую для активации шлака концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ .

Исследуемый алюмосиликатсодержащий компонент (металлургические шлаки) – это неоднородное и сложное для исследования вещество с характерными для каждого завода, существенно изменяющимися химическим и минеральным составами, которые зависят от типа производства и используемого сырья. При этом общепринятый параметр классификации шлаков – модуль основности – позволяет только судить о возможности их известкового распада и не описывает всей полноты различий в содержании оксидов.

Контактно-конденсационный тип взаимодействия исходных компонентов определяет структурообразование и твердение геополимеров, которое происходит в несколько стадий:

---

- разрушение структуры минерального компонента щелочными активаторами с частичным растворением алюмосиликатов;
- образование активных мономерных и низкополимерных ионов в растворе;
- конденсация низкополимерных силикатных и алюминатных ионов в трехмерный каркас с образованием связей Si-O-Al-O-Si.

Лимитирующей стадией в кинетике твердения геополимерных вяжущих является процесс растворения алюмосиликатных материалов, поэтому активность минерального компонента определяет темпы набора прочности композита. В начальный период процесс растворения минерального компонента ускоряют снижением размеров частиц и повышением температуры реакционной смеси в пределах до 100 °С, что в дальнейшем также способствует более однородному структурообразованию и быстрому твердению композита.

Механизм щелочного твердения геополимеров интересен тем, что не зависит от минерального состава и особенностей структуры алюмосиликатного компонента, а только от его оксидного состава. При этом ряд оксидов в составе минерального компонента негативно влияет на однородность затвердевшего геополимерного камня: присутствие в избытке в высококальциевых золах и шлаках кальция приводит к образованию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и кальциево-силикатного гидрогеля, снижающих однородность и образующих конгломератную структуру.

В большинстве случаев минеральный компонент шлаковых геополимеров состоит из низкоосновных щелочных или бесщелочных алюмосиликатов, которые не гидратируются самостоятельно в водной среде. Поэтому для протекания процессов гидратации и твердения в систему вводят щелочной активатор (раствор щелочей или щелочных силикатов). На первой стадии происходит растворение алюмосиликатов шлака с параллельной

---

гидратацией новообразований. При этом разрушается и диспергируется структура исходного минерального компонента, а его дисперсность определяет скорость протекания процесса. Возникающие гидраты покрываются однозарядными водными пленками и образуют коллоидную структуру. В дальнейшем происходит увеличение объема коллоидной гелевидной массы, что приводит к росту давления в центре системы, которое вытесняет химически несвязанную воду и сближает аморфные частицы с укрупнением структуры полимолекулярных мицелл. В итоге наблюдается вторая стадия – конденсации и полимеризации дисперсии с образованием водонерастворимой конгломератной структуры с зернами заполнителя внутри.

Положительно заряженные гидрозоль многовалентных металлов (Fe, Al, Cr) коагулируют отрицательно заряженные гидрозоль кремниевой кислоты с образованием водостойких скоагулированных гелевидных смесей. В дальнейшем образовавшиеся гелевидные частицы адсорбируют из раствора ионы щелочных металлов, которые после химического взаимодействия образуют полимерные щелочные соединения кристаллической структуры. При этом наибольшее коагулирующее действие на гидрозоль кремниевой кислоты оказывают ионы алюминия (алюмосоли), что в конечном итоге приводит к образованию нерастворимых четырехкомпонентных систем  $R_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Состав шлаков представляет собой сложную и неоднородную смесь оксидов, из которых гидроксиды щелочеземельных металлов также участвуют в образовании малорастворимых полимеров, но пятикомпонентных:  $R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Указанные четырех- и пятикомпонентные новообразования являются нерастворимыми, т.е. являются, по сути, гидравлическими вяжущими веществами. При этом в зависимости от стехиометрического соотношения оксидов исходных сырьевых компонентов может образовываться целый ряд комплексных соединений с различной гидравлической способностью (табл. 1).

---

Таблица № 1

## Растворимость силикатопolyмерных новообразований

Соединение	Растворимость
$R_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	низкая
$R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	низкая
$RO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	низкая
$R_2O-RO-Al_2O_3-H_2O$	средняя
$R_2O-RO-SiO_2-H_2O$	средняя
$RO-SiO_2-H_2O$	средняя
$R_2O-Al_2O_3-H_2O$	высокая
$R_2O-SiO_2-H_2O$	высокая

Прочность затвердевшего композитного геопolyмерного камня определяется соединениями составляющих компонентов структуры. С учетом многовариантности новообразований, конечную прочность геопolyмера можно прогнозировать, исходя из оксидного состава техногенного шлакового сырья, которое также для конкретного материала изменяется в определенных пределах. Полученные эмпирические характеристики мономинеральных соединений (табл. 2) позволяют технологически управлять прочностными показателями готового продукта путем изменения содержания отдельного вида минерального компонента или прогнозировать его свойства при использовании шлаков одного предприятия.

Основой структуры полимера являются тетраэдры  $SiO_4$  с частичной заменой их на тетраэдры  $AlO_4$  и дефицитом положительного заряда, компенсируемого щелочными катионами (натрия или калия), которые заполняют пустоты на микроуровне и прочно удерживаются в трехмерной структуре гетеропolyмерного каркаса, что определяет отличительные свойства композита: низкую пористость, следовательно, высокую водо- и

химическую стойкость. Ряд исследователей на основе проведенных экспериментов выявили высокую долговечность геополимербетонов (морозостойкость F300 и более), стойкость к внешним воздействиям за счет плотной структуры (высокая кислотостойкость) [7, 9, 10].

Таблица № 2

Прочность на сжатие некоторых минералов геополимера

Минерал	Прочность на сжатие, МПа
$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	84
$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	37
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	65
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	54
$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	72
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	23
$\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	48
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	76

Несмотря на наличие ряда преимуществ геополимербетонов перед традиционными бетонами на портландцементе, существует ряд технологических сложностей, которые сдерживают их повсеместное внедрение в строительство. При твердении бетонов с геополимерным вяжущим необходимо обеспечивать дополнительный прогрев конструкций, нестабильность химического состава техногенных отходов требует создания усреднительных силосных складов измельченного шлака, и самая большая проблема возникает при регулировании сохраняемости подвижности бетонной смеси. Однако эти проблемы можно минимизировать или полностью исключить при применении технологии геополимербетонов в условиях стационарного завода по производству железобетонных изделий.

В результате проведенных авторами исследований:

– изучены механизмы структурообразования геополимеров;

– исследованы прочностные характеристики новообразований некоторых характерных химических составов;

– выявлены и описаны закономерности взаимосвязи свойств сырьевых компонентов и качественных характеристик геополимербетонов.

Производство железобетонных изделий на основе геополимеров в промышленных объемах является экономически эффективным способом решения экологической проблемы утилизации промышленных отходов золы-уноса ТЭС и металлургических шлаков, а также снижения объемов горных работ и уменьшения образования парниковых газов, характерных для цементной промышленности, которая занимает третье место по объему выбросов CO<sub>2</sub> после транспорта и энергетики [2].

### Литература

1. Уфимцев В.М., Капустин Ф.Л., Коновалов А.В. Проблемы минерального заполнителя в отечественном строительстве // Технологии бетонов. 2015. №1-2. С. 38-41.

2. Леонтьев Л.И., Пономарев В.И., Шешуков О.Ю. Переработка и утилизация техногенных отходов металлургического производства // Экология и промышленность России. 2016. №20(3). С. 24-27.

3. Ponomarenko Z.G., Rechneva A.L., Kapustin F.L., Kashcheev I.D., Perepelitsyn V.A., Ponomarenko A.A. Use of spent molding sand in the production of refractories // Refractories and Industrial Ceramics. 2016. Vol. 57. No.2. pp. 132-134.

4. Рябоконт Л.И., Беднягин С.В., Доманская И.К. Гипсоизвестково-шлаковые вяжущие и бетоны на их основе: экспериментальная оценка долговечности // Строительные материалы. 2016. №7. С. 21-24.

5. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев: Будивельник, 1978. 184 с.



6. Артамонова А.В., Воронин К.М. Шлакощелочные вяжущие на основе доменных гранулированных шлаков центробежно-ударного измельчения // Цемент и его применение. 2011. №4. С. 108-113.
7. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О. Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов. Пенза: ПГУАС, 2014. 128 с.
8. Shi C., Krivenko P.V., Roy D.M. Alkali-Activated Cements and Concretes. Chapter 4. Hydration and microstructure of alkali-activated slag cements. London: Taylor & Francis ed., 2006. 392 p.
9. Davidivits J. Geopolymer Chemistry and Applications. 4<sup>th</sup> ed. Saint Quentin: GeopolymerInstitute, 2015. 644 p.
10. Rudnov V., Belyakov V. New binder materials from industrial waste of the ural region // KnE Materials Science. 2017. 2.1. pp. 1-7. URL: 10.18502/kms.v2i2.938.
11. Носков А.С., Руднов В.С., Девятых И.А. Энергоэффективная технология производства шлакощелочного вяжущего как альтернатива портландцементу // Международная конференция «Экономические и технические аспекты безопасности строительных критичных инфраструктур». Екатеринбург: УрФУ, 2015. С. 140-143.

### References

1. Ufimtsev V.M., Kapustin F.L., Konovalov A.V. Tekhnologii betonov. 2015. №1-2. pp. 38–41.
  2. Leontev L.I., Ponomarev V.I., Sheshukov O.IU. Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2016. №20(3). pp. 24–27.
  3. Ponomarenko Z.G., Rechneva A.L., Kapustin F.L., Kashcheev I.D., Perepelitsyn V.A., Ponomarenko A.A. Refractories and Industrial Ceramics. 2016. Vol. 57. №2. pp. 132-134.
  4. Riabokon L.I., Bedniagin S.V., Domanskaia I.K. Stroitelnye materialy. 2016. №7. pp. 21-24.
-



5. Glukhovskii V.D., Pakhomov V.A. Shlakoshchelochnye tsementy i betony [Slag-alkali cements and concretes]. Kiev, Budivelnik, 1978. 184 p.
6. Artamonova A.V., Voronin K.M. Tsement i ego primenenie. 2011. №4. pp. 108–113.
7. Eroshkina N.A., Korovkin M.O. Geopolimernye stroitelnye materialy na osnove promyshlennykh otkhodov [Geopolymer construction materials based on industrial waste]. Penza, PGUAS, 2014. 128 p.
8. Shi C., Krivenko P.V., Roy D.M. Alkali-Activated Cements and Concretes. Chapter 4. Hydration and microstructure of alkali-activated slag cements. London: Taylor & Francis ed., 2006. 392 p.
9. Davidivits J. Geopolymer Chemistry and Applications. 4th ed. Saint Quentin: GeopolymerInstitute, 2015. 644 p.
10. Rudnov V., Belyakov V KnE Materials Science. 2017. 2.1. pp. 1-7. URL: 10.18502/kms.v2i2.938.
11. Noskov A.S., Rudnov V.S., Deviatykh I.A. Mezhdunarodnaya konferentsiya “Ekonomicheskie i tekhnicheskie aspekty bezopasnosti stroitelnykh kritichnykh infrastruktur”: Trudy. Ekaterinburg, 2015. pp. 140-143.