

А. С. Чекмарев, Д. К. Сео, Т. В. Скорина,  
Г. Д. Чекмарева

## ПОЛУЧЕНИЕ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ключевые слова: геополимерный материал, диатомит, цеолит.

Проведено исследование в области технологии создания нанопористых керамических материалов, основанных на геополимерах. Получены образцы геополимерного материала из синтезированного связующего различных составов. Исследованы свойства полученных геополимерных материалов. Опробована возможность введения цеолитного сырья в геополимеры в качестве наполнителя. Установлено, что введение даже незначительного количества цеолитного сырья затруднительно без корректировки рецептуры геополимерного материала, а введение цеолита свыше 12,5 % представляется весьма затруднительным.

Keywords: geopolymer material, diatomite, zeolite.

The research in the field of technology of nano-porous ceramic material based on geopolymers, has been held. The samples of the geopolymer material of various compositions of synthesized geopolymer binder have been obtained. Also properties of the materials have been researched. The possibility of introducing the zeolite material into geopolymers as filler has been tested. It has been found that the introduction of even a small amount of zeolite material is difficult without adjustments of geopolymer formulation. It has been detected that the introduction more than 12.5% of the zeolite is difficult.

### Введение

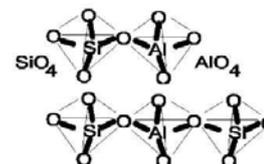
В строительстве геополимерные материалы стали применять еще в 1960-х гг., советские строители начинали строить с применением геополимеров высотные здания и другие бетонные сооружения. Однако, геополимеры все еще не получили широкого применения в России и в мире. Это связано с тем, что они недостаточно изучены (во многом из-за разнородного состава сырья) и отсутствием нормативной документации, регламентирующей обращение с геополимерными материалами, а также с необходимостью термического воздействия для активации процесса твердения материала. При этом не малое значение имеет широкий диапазон сырьевых материалов по химическому и фазовому составу. Поэтому многие ученые в целом склонны считать, что геополимеры не смогут полностью заменить портландцемент и керамику. Однако их возможная экономическая и экологическая целесообразность применения очевидна и это служит хорошим стимулом для их исследования с целью их полноценного промышленного внедрения. Не исключено, что разработки западных ученых (Германии, Испании, США, Франции, Швейцарии и др.) улучшат перспективы использования геополимеров.

Для приобретения знаний и навыков в области создания подобных новых геополимерных материалов была проведена совместная работа в Государственном университете Аризоны в лаборатории геополимеров профессора Dong-Kyun Seo. Основной целью работы являлось изучение технологии создания нанопористых керамических материалов, основанных на геополимерах. В процессе выполнения исследовательской работы получены образцы материалов, синтезированных на основе синтетических прекурсоров. Изучены свойства полученных материалов. Также проведены поисковые исследования, направленные на адаптацию технологии синтеза геополимерных материалов к природ-

ному сырью – диатомиту и цеолиту.

Основы теории геополимерных материалов были заложены Джозефом Давидовичем в конце 70-х годов двадцатого столетия. Он применил термин «геополимер» для обозначения искусственно синтезированных полимерных материалов, имеющих структуру с повторяющимися в цепях атомами кремния и алюминия. В зависимости от чередования атомов кремния и алюминия геополимеры подразделяются на полисилаты, полисилато-силоксаны, полисилато-силоксано(дисилоксано) (рис. 1).

Поли(силаты)  
–Si–O–Al–O–



Поли(силаты-силоксано)  
–Si–O–Al–O–Si–O–



Поли(силаты-дисилоксано)  
–Si–O–Al–O–Si–O–Si–O–



Рис. 1 - Структурная схема геополимеров

Структурные элементы силатов имеют форму тетраэдров, в основании которых лежат атомы кремния и алюминия, связанные с четырьмя атомами кислорода. Эти элементы способны образовывать двух-трехмерные структуры [1].

При синтезе атомы кремния и алюминия образуют прочные разветвленные цепи Si-O-Al-O, благодаря которым геополимеры не уступают по физико-механическим свойствам горным породам.

Геополимерные материалы получают в ходе реакции геополимеризации алюмосиликатных соединений в сильнощелочной среде. Согласно Дж. Давидовичу, реакция получения геополимеров протекает в три стадии [1]:

- на первой стадии происходит растворение оксидов кремния и алюминия в щелочной среде -

концентрированном растворе NaOH или KOH;

- на второй стадии происходит расщепление природных полимерных структур на мономеры;

- на третьей - схватывание и уплотнение в результате превращения мономеров в полимерные материалы.

Свойства геополимеров, их структура и области применения зависят от соотношения Si/Al [2]:

- Si/Al = 1 - материалы для изготовления кирпича, керамики и других огнестойких изделий;

- Si/Al = 2- материалы для изготовления вяжущих, бетона с низким выделением углекислого газа при производстве, а также материалы для капсулирования ядовитых и токсичных отходов;

- Si/Al = 3- материалы для изготовления оборудования для литейного производства, стекловолокна.

- Si/Al > 3- материалы для изготовления герметизирующих покрытий

-  $20 < \text{Si/Al} < 35$ - материалы для изготовления огнестойких и стойких к воздействию высоких температур фиброматериалов.

### 1. Экспериментальная часть

Исследование технологии нанопористых геополимеров проводилось в двух лабораториях профессора Dong-Kyun Seo. Синтез образцов материала, а также их анализы PXRD, TGA/DSC проводились в лаборатории профессора, проведение других анализов было организовано в смежных лабораториях, принадлежащих Департаменту Химии и Биохимии.

Для возможности визуально охарактеризовать исследуемое сырье первоначально были приготовлены пробы сырья и получены микрофотографии методом SEM (рис.2).

Из рисунка 2 видно, что природный Инзенский диатомит в основном образован из кремнистых створок разного вида диатомовых водорослей, в том числе и тонкими обломками коколитофорид пористой структуры; поры - от нескольких нанометров до 100 нанометров. В качестве включений имеются примеси глинистых минералов и кристаллического кварца, хорошо заметного на рисунке 2.

Поскольку ориентировочный состав исследуемой пробы диатомита был известен (общее содержание  $\text{SiO}_2$  81,08%, при этом содержание рентгено-аморфной кремнистой фазы 70%) приняли расчетное содержания растворяемого кремнистого компонента равным 70%. Согласно литературным данным, для получения растворов силиката натрия оптимальная концентрация щелочи для растворения кремнистого компонента составляет 20% [3]. Для синтеза связующего геополимера приняли гранулометрию пробы диатомита размером частиц менее 53 мкм. Для первоначальных опытов расчетное соотношение  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  в растворе приняли равным 1:1. Из природного диатомита был получен прозрачный, с черным оттенком, раствор силиката натрия с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  0,83. Согласно литературным данным, черный оттенок полученного раствора обусловлен органическими примесями природного диатомита – гуминовыми кислотами,

которые представляют собой высокомолекулярные аморфные темноокрашенные органические вещества [3-5]. Гуминовые кислоты образуются при бактериальном разложении отмерших растительных остатков, в том числе и различных водорослей. Строение гуминовых кислот определяется наличием слабokonденсированных и замещенных ароматических ядер, связанных между собой участками неароматического характера. В состав молекул входят карбоксильные и карбонильные группы, спиртовые и фенольные гидроксилы, метоксильные группы [4,5]. При действии щелочей на гуминовые кислоты образуются темные растворы [3-5].

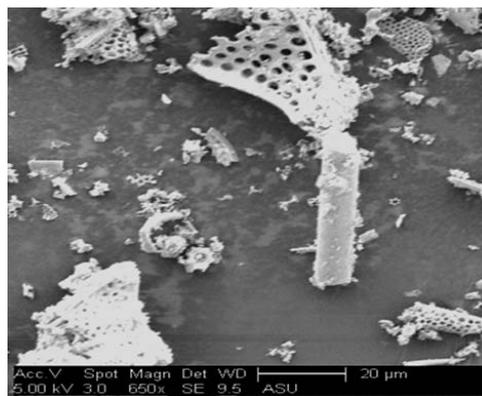


Рис. 2 - Микрофотографии SEM природного диатомита

В связи с тем, что первоначально полученный раствор связующего имеет черный цвет, приняли решение для удаления гуминовых кислот использовать термический обжиг, позволяющий удалить органические примеси [6]. Для этого предварительно провели термогравиметрический анализ диатомита.

Обожженный диатомит имеет розоватый оттенок и согласно графикам TGA, при нагревании диатомита наблюдаются два эндозффекта. Первый - в интервале до 100°C, обусловленный испарением физически связанной воды; второй - при температуре свыше 850°C, обусловленный началом плавления. Потеря массы навески при прокаливании практически прекращается при температуре 800°C. Поскольку для кристаллических модификаций кварца полиморфный переход  $\alpha$ -кварц в  $\beta$ -кварц и обратно происходит при температуре 573°C, для удаления органических примесей путем прокаливании приняли температуру прокаливании не более 560°C.

Из обожженного и измельченного диатомита был синтезирован раствор связующего для геополимерного материала. Полученный раствор прозрачный с слабым желтоватым оттенком, расчетный модуль синтезированного раствора 0,78. Модуль стандартно применяемого связующего для синтеза геополимеров 2,009, поэтому необходимо было скорректировать расчетную пропорцию для синтеза с целью увеличения модуля получаемых растворов.

Ряд экспериментов по получению связующего для синтеза геополимеров с силикатным модулем 2-3 оказался неудачным из-за протекания реакции карбонизации при отделении раствора связую-

щего от нерастворимого осадка и его концентрировании. Поэтому дальнейшие эксперименты, связанные с синтезом геополимерного связующего, проводили под защитой инертного газа (азота), а стадию фильтрации заменили на центрифугирование. Впоследствии, после создания установки для синтеза и упаривания связующего, синтез связующего проводили только под вакуумом. Полученные растворы были прозрачные и имели оттенок от желтого до красно-коричневого. Возможно такая цветность растворов обусловлена переходом в раствор связующего железосодержащего компонента, обусловленного присутствием глинистой составляющей диатомита. Вопрос цветности растворов связующего для геополимеров, получаемых из природного диатомита, требует дальнейших исследований и более детальной проработки технологии синтеза.

Для уточнения расчетного состава полученных растворов связующего провели исследование растворов на водосодержание, а обезвоженный, прокаленный остаток растворов и нерастворимый остаток синтеза связующего проанализировали методом РИХЕ. Из анализа полученных результатов, стоит отметить основные закономерности: раствор связующего состоит из силикатов натрия с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  1,78-2,93, а нерастворимый остаток последних растворов достаточно хорошо отмыт от щелочного компонента и его содержание незначительно. Вероятнее всего нерастворимый остаток синтеза связующего для геополимера состоит из различных алюмо-силикатных кристаллических соединений. Для визуализации частиц нерастворимого остатка и определения их состава проведено исследование SEM/EDAX.

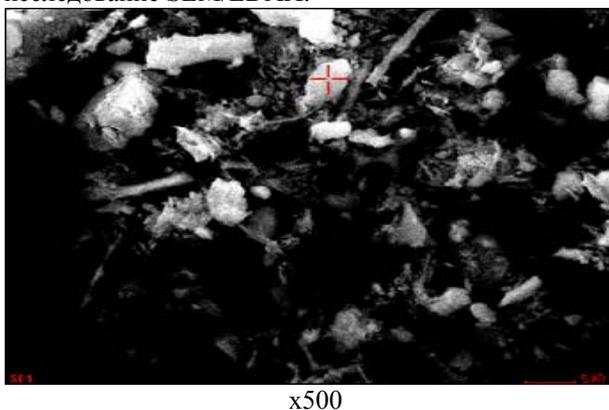


Рис. 3 – Микрофотографии нерастворимого остатка раствора 4

Из рисунка 3 можно отметить, что в нерастворимом остатке на микрофотографиях видны крупные кристаллические частицы с размером 5 мкм, их состав образован аломосиликатами, также есть частицы напоминающие остатки нерастворившихся диатомовых водорослей.

Для подтверждения предварительных выводов о составе нерастворимого остатка проведено исследование РХРД. Согласно рентгенограмме, нерастворимый осадок раствора 4 в основном состоит из нерастворившегося кварца с примесью глинистой составляющей, представленной алюмосиликатами. Полученный результат был подтвержден при анало-

гичном исследовании для нерастворимого осадка растворов 3 и 5.

Таким образом можно полагать, что при синтезе связующего для геополимера из диатомита, происходит растворение только аморфной части диатомита. После синтеза и разделения реакционной смеси на раствор силиката натрия и нерастворимый остаток необходимо трехкратно промыть последний от щелочного компонента.

Отработка технологии синтеза геополимерного материала проводилась на синтетическом сырье – раствор жидкого стекла SigmaAldrich, раствор NaOH, метакаолинит. Оптимальное соотношение для синтеза  $\text{Na}:\text{Al}:\text{Si} = 1:1:2$ , температура синтеза  $60^\circ\text{C}$  время 24-48 часов. В результате экспериментов было установлено, что проведение синтеза в негерметичной посуде затруднительно из-за быстрого испарения влаги в процессе синтеза. Поэтому все дальнейшие эксперименты вели в закрытых боксах.

Синтезированный материал имеет белый цвет с желтоватым оттенком, на изломе материал равномерно плотный. Пористость полученного материала была проанализирована методом ВЕТ, результаты представлены в таблице.

Таблица 1 – Результаты исследования ВЕТ полученных геополимерных материалов

Образец материала	Уд.поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Размер пор, нм	Характеристика геополимерной массы
1	2	3	4	5
Геополимер 3.4	30,388	0,272	35,83 9	хорошо укладываемая
Геополимер 4.4	25,711	0,141	21,90 91	хорошо укладываемая
Геополимер +5 % природного цеолита	13,164	0,078	23,54 67	удовлетворительно укладываемая
Геополимер + 12,5% природного цеолита	1,520	0,007	19,44 31	плохо укладываемая
Геополимер + 5% отмытого цеолита	0,369	0,001	12,46 78	удовлетворительно укладываемая
Геополимер + 5% обожженого цеолита + $\text{H}_2\text{O}$	37,828	0,330	34,89 42	хорошо укладываемая

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
Геополимер + 12,5% обожженного цеолита + H <sub>2</sub> O	48,459	0,380	31,33 29	удовлетворительно укладываемая
Геополимер + 12,5% обожженного цеолита	68,404	0,192	11,22 03	плохо укладываемая

Образцы геополимерного материала синтезированы исходя из соотношения Na:Al:Si = 1:1:2. Такое соотношение было подобрано для лучшей прочности образцов, которые, однако, согласно таблице имеют удельную поверхность, сравнимую с собственной удельной поверхностью каолинита и с удельной поверхностью ионнообменных смол. Исследование прочностных свойств геополимерных материалов не было проведено.

Для увеличения пористости геополимерных материалов и их удельной поверхности было предложено добавить в качестве наполнителя цеолитсодержащую породу в количестве до 20% в составе геополимерной массы. Для этого предварительно было исследовано цеолитсодержащее сырье, первоначально проведено микроскопическое исследование SEM.

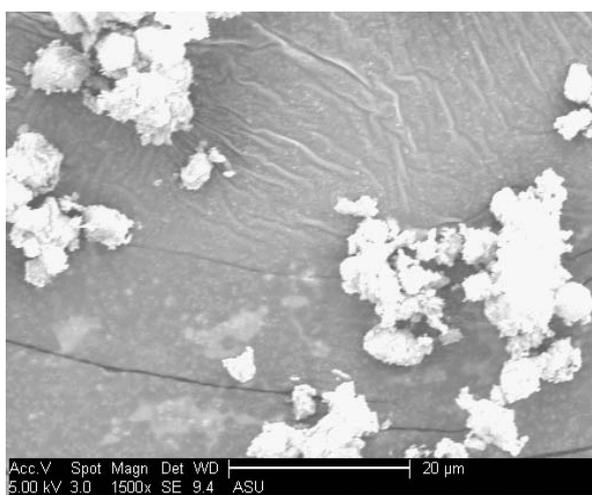


Рис. 4 – Микрофотографии SEM природного цеолита

Из рисунка 4 следует отметить, что проба цеолита состоит из агрегатов частиц с размером менее 1 микрометра; наличия крупных кристаллических включений, подобных обнаруженным в диатомите, не установлено.

Известно, что природный цеолит всегда со-

держит порядка 15 % физически связанной воды, а в состав кристаллической решетки частиц входит химически связанная вода. Кроме этого в исследуемой породе, по предварительным данным, присутствуют карбонатные включения (около 18% кальцита). Поэтому перед применением этого сырья в синтезе провели исследование TGA.

На рисунке 10 представлены результаты термогравиметрического анализа природного цеолита. Согласно графикам, при нагревании цеолита первоначально наблюдается плавная убыль веса исследуемой навески и небольшой эндозффект после 200°C, обусловленный испарением физически связанной воды. С увеличением температуры до 600°C наблюдается резкое уменьшение веса пробы и второй эндозффект, обусловленный испарением химически связанной воды. Эндозффект после 800°C обусловлен началом плавления, а незначительная убыль веса навески связана с началом декарбонизации содержащегося кальцита. После прокаливания проба цеолита имеет охристый оттенок. Поскольку изменение кристаллической решетки и плавление цеолита начинается при температуре более 800°C, для удаления органических примесей и воды из цеолитного сырья путем прокаливания приняли температуру равную 800°C.

Обожженный при 800°C цеолит измельчили до частиц с размером менее 53 мкм. Далее полученный порошок был добавлен в геополимерный материал, синтезированный на основе раствора жидкого стекла Sigma Aldrich, раствора NaOH и метакаолинита. В ходе постановочного эксперимента по добавлению в качестве наполнителя цеолита в количестве 12,5% полученная масса обладает плохой удобоукладываемостью. Это связано с тем, что обожженный цеолит сильно поглощает воду из геополимерной массы и при введении его необходимо скорректировать рецептуру геополимера.

Для дальнейших экспериментов по добавлению цеолитсодержащей породы в качестве наполнителя в геополимерную массу пересчитали рецептуру, увеличив долю воды. Полученные геополимерные массы с добавкой цеолита и увеличенным содержанием воды обладали лучшей удобоукладываемостью, чем первоначально полученная масса. Однако добавление цеолита в качестве наполнителя свыше 14% затруднительно без дальнейшего увеличения содержания воды, поскольку геополимерная масса получалась сверхгустой. Образцы геополимерного материала, полученного из смесей с добавлением воды и обожженного цеолита, в отличие от стандартного геополимерного материала, твердели более 48 часов. При этом полученные образцы отличаются охристым оттенком по всему образцу и повышенной прочностью, предварительно установленной в ходе подготовки образцов к ВЕТ исследованию. Вероятнее всего это следствие реакции пуццоланизации.

Исследуемая цеолитсодержащая порода имеет бурную реакцию с раствором соляной кислоты, из-за содержания кальцита. Ввиду этого рассмотрена возможность химической декарбониза-

ции цеолитсодержащей породы раствором соляной кислоты. Для этого порода предварительно измельчалась до размера менее 3 мм и помещалась в 20% раствор соляной кислоты. После прекращения реакции декарбонизации (прекращение выделения газа) цеолит промывали не менее 3 раз до отсутствия реакции на хлорид ион. Затем пробу сушили при температуре 100°C до постоянной массы. Далее отмытый и высушенный цеолит измельчали до частиц с размером менее 53 мкм и добавляли в геополимерную массу. С добавлением природного и отмытого цеолита были синтезированы образцы геополимерного материала, имеющие большую усадку (7%), чем ранее полученные образцы с обожженным цеолитом (<1%). Полученный материал неоднородный, имеет расслоение и трещины, верхняя часть образцов серая более плотная, нижняя матово-белая менее плотная. Образцы материала, полученного на основе природной и отмытой цеолитсодержащей породы, были также подготовлены к исследованию ВЕТ (табл.1).

На основе данных исследования ВЕТ, представленных в таблице, можно выстроить несколько закономерностей. В ряду геополимерных материалов из раствора 3, геополимер с добавкой 5, 12,5 % обожженной цеолитсодержащей породы с скорректированным содержанием воды и с добавкой 12,5 % обожженной цеолитсодержащей породы без корректировки содержания воды наблюдается увеличение удельной поверхности с 30,388 м<sup>2</sup>/г до 68,404 м<sup>2</sup>/г и уменьшение размера пор с 35,839 нм до 11,22 нм. Рост удельной поверхности и уменьшение размера пор можно объяснить увеличением содержания цеолитного компонента, имеющего большую удельную поверхность (наноразмерные поры). А экстремальное уменьшение размера пор для образца без корректировки водосодержания, но с добавкой цеолитсодержащего компонента, вероятнее всего объясняется тем, что в образцах геополимерного материала с корректировкой водосодержания часть свободной удельной поверхности занята молекулами воды, поэтому перед ВЕТ исследованием необходимо испарить всю избыточную влагу из образцов с добавкой цеолит содержащей породы. Данное предположение не исследовано и требует дальнейшей проработки, которая запланирована после исследования образцов геополимерного материала на прочность. Для образцов геополимерных материалов с добавкой природной и отмытой цеолитсодержащей породы (Таблица) происходит снижение удельной поверхности с 30,388 м<sup>2</sup>/г до 1,052 м<sup>2</sup>/г для материалов с добавкой природной цеолитсодержащей породы и до 0,369 м<sup>2</sup>/г для образцов материала с добавкой отмытой цеолит содержащей породы. Данное явление не изучено, и достаточно трудно объяснить исчезновение собственной удельной поверхности геополимерного материала при добавке указанных типов цеолитсодержащего сырья. Вероятно, перед исследованием ВЕТ данные образцы также надо подвергать сушке для определения истинной удельной поверхности. Однако, если учитывать такое свойство геополимерной массы как удобоукладываемость (табл. 1), то введение обожженного цеолита пред-

ставляется более целесообразным, поскольку геополимерная масса удобоукладываема и, как отмечалось ранее, имеет меньшую усадку, а получаемые образцы не имеют расстрескивания, расслоения и однородны.

Таким образом, в ходе стажировки в лаборатории профессора Донг-Кун Сео проведен ряд экспериментов, направленных на отработку технологии синтеза связующего для геополимерного материала из диатомита. получены образцы связующего, не требующего корректировки состава перед синтезом геополимерного материала. Для этого был изучен состав полученного связующего методом РИХЕ, рассчитана оптимальная рецептура для синтеза геополимерного материала. Получены образцы геополимерного материала, из различных составов синтезированного связующего, исследованы свойства полученного геополимерного материала методом ВЕТ. Полученные значения пористости синтезированного материала не уступают материалам, синтезированным на основе промышленного жидкого стекла. Опробованна возможность введения цеолитного сырья в геополимеры в качестве наполнителя. Для этого исследованы различные возможности подготовки (термическая обработка, декарбонизация) цеолитного сырья перед введением в геополимерную шихту и изменение состава наполнителя от способа обработки. Исследовано изменение свойств получаемого геополимерного материала от способа обработки наполнителя (цеолита). Установлено, что введение даже незначительного количества цеолитного сырья затруднительно без корректировки рецептуры геополимерного материала. Введение цеолита свыше 12,5 % представляется затруднительным и не целесообразным, поскольку нарушается удобоукладываемость материала. В зависимости от способа подготовки цеолита можно менять свойства синтезируемого материала, такие как механическая прочность, пористость, усадка.

На основе проведенной работы можно сделать вывод, что для дальнейших исследований перспективным является установление закономерности изменения прочностных характеристик геополимерного материала от состава материала. Необходимо более детально изучить вопросы, связанные с изменением свойств геополимерных материалов (механическая прочность, усадка, удельная поверхность, размер и объем пор) при введении в геополимерную массу цеолитсодержащего компонента.

## Литература

1. Davidovits, J. Soft Mineralurgy and Geopolymers. In proceeding of Geopolymer 88 International Conference, the Université de Technologie, Compiègne, France. 1988. – pp. 49-56.
2. Davidovits, J. Chemistry of geopolymer systems, terminology. In Proceedings of Geopolymer '99 International Conferences, France.1999. – pp. 31-46.
3. Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, Т.В. Егорова, Вестник Казанского технологического университета, 8, 272-276. (2010)

4. Д.С. Орлов. Соросовский образовательный журнал, 2. 56-63, (2010).  
5. Гуминовые вещества в биосфере / Под. ред. Д.С. Орлова. Наука, Москва 1993. 238с.

6. Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, А.В. Скворцов, А.З. Сулейманова, Вестник Казанского технологического университета, 5, 83-86, (2010)

---

© **А. С. Чекмарев** - канд. техн. наук, ст. препод. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, hasrinov@kstu.ru; **Д. К. Сео** – д-р, проф., Государственный университет Аризоны, **Т. В. Скорина** – канд. техн. наук, Массачусетский технологический институт; **Г. Д. Чекмарева** – препод. каф. английского языка КПФУ.