

Геополимерное вяжущее на основе механоактивированных композиций магнезиально-железистого шлака и нефелина

Б. И. Гуревич, А. М. Калинин, Е. В. Калинин,
С. И. Мазухина, В. В. Тюкавкина

Изучены вяжущие свойства геополимерного материала на основе механоактивированных композиций магнезиально-железистый шлак – нефелин. Показано, что необходимый для его получения щелочной агент образуется *in situ* в твердеющем материале за счет выщелачивания механоактивированного нефелина водой, используемой для затворения. Полученные результаты интерпретированы с использованием термодинамического моделирования взаимодействия компонентов в композициях магнезиально-железистый шлак – нефелин – вода – CO_2 с помощью ПК “Селектор”.

Ключевые слова: геополимерное вяжущее, магнезиально-железистый шлак, нефелин.

Введение

Металлургические шлаки медно-никелевых предприятий Кольского полуострова являются важным видом техногенного минерального сырья, представляющего интерес для строительной отрасли. Доказано, что такие шлаки могут быть использованы для синтеза геополимерных материалов, получаемых путем щелочной активации алюмосиликатного сырья [1]. Вяжущие щелочной активации (геополимеры) многие исследователи рассматривают в качестве альтернативы традиционному портландцементу. Активными твердыми компонентами этих композиций могут служить как природные алюмосиликатные минералы, так и минеральные отходы и побочные продукты промышленности — золы, шлаки и др., а в качестве щелочных агентов обычно используют гидроксиды, карбонаты или силикаты натрия и калия. Согласно литературным данным [2, 3], лимитирующей стадией твердения геополимеров является перевод в раствор силикатных и алюминатных ионов твердого компонента. Повысить эффективность этого процесса можно с помощью механической активации (МА) сырья [4].

В состав нефелина, каркасного алюмосиликата Na и K, входят компоненты, необходимые для

геополимерного синтеза. С одной стороны, он содержит Al и Si для образования алюмосиликатного гидрогеля, с другой стороны — щелочи, необходимые для активизации твердения тонкоизмельченного шлака. Добавка к исходному шлаку нефелина изменяет химический состав смеси в сторону уменьшения содержания оксидов железа и магния и повышения количества оксидов алюминия, натрия и калия, то есть предположительно может благоприятствовать протеканию геополимерного синтеза. Предварительная МА исходной смеси шлака и нефелина и последующее затворение их водой будут способствовать высвобождению этих компонентов в водную фазу, повышению содержания щелочных оксидов в образовавшейся дисперсионной среде и, соответственно, поддержанию в ней величины pH в области 9 – 10. Важным отличием такого геополимерного вяжущего является то, что при его получении щелочной агент не вводится в виде раствора извне, а образуется *in situ* при выщелачивании механоактивированного нефелина водой, используемой для затворения. Это дает основания предположить, что тонкоизмельченный нефелин в составе композиции с магнезиально-железистым шлаком будет не просто инертным наполнителем, а активным компонентом вяжущего, способствующим повы-

шению его прочностных характеристик. Ранее была выявлена тенденция существенного повышения реакционной способности магнезиально-железистого шлака в реакциях гидратационного твердения при проведении МА исходных смесей в атмосфере диоксида углерода [5].

Цель данной работы — изучение возможности использования нефелина, входящего в состав хвостов флотации апатито-нефелиновых руд Хибинского массива, в качестве компонента композиционного вяжущего наряду с тонкоизмельченным гранулированным магнезиально-железистым шлаком.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья для синтеза композиционного вяжущего использовали гранулированный магнезиально-железистый шлак медно-никелевого производства Кольской ГМК (шлак) и нефелиновый концентрат (НК) производства ОАО “Апатит”. Химический состав шлака, в масс. %: SiO_2 — 40,88, Al_2O_3 — 6,90, FeO — 35,40, CaO — 2,65, MgO — 10,71, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ — 2,1, S — 0,71, Fe_2O_3 — следы. Химический состав нефелинового концентрата, в масс. %: SiO_2 — 43,37, Al_2O_3 — 29,48, Fe_2O_3 — 2,90, CaO — 0,84, MgO — 0,27, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ — 21,8, S — 0,71, TiO_2 — 0,27, P_2O_5 — 0,03. Минеральный состав компонентов, масс. %: шлак комбината “Печенганикель”: магнезиально-железистое стекло — 95–98, кристаллическая фаза (скелетные кристаллы оливина) — 2–5, рудные минералы — 1–3; нефелиновый концентрат, масс. %: нефелин — 75–80, полевые шпаты — 8–16, вторичные минералы по нефелину — 1,5–10, эгирин — 1,5–5, титаномагнетит — 0,4–0,6, апатит — 0,2–0,8, сфен — 0,5–1,0.

МА шлака и НК проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [6] при центробежном факторе 40 g. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. Отношение массы шаров к массе измельчаемого образца составляло 6:1. При измельчении исходных компонентов и их смесей в атмосфере CO_2 барабаны мельницы заполняли углекислым газом из баллона, вытесняя воздух, плотность которого в 1,5 раза меньше плотности CO_2 . Операцию заполнения барабана CO_2 повторяли через каждые 2 мин МА. Перед заполнением углекислым газом материал принудительно перемешивали. Величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) определяли методом воздухопроницаемости.

Эксперименты по выщелачиванию нефелина проводили в статических условиях. Для этого механоактивированный НК вносили в дистиллированную

воду, варьируя соотношение Т:Ж, время, температуру взаимодействия, продолжительность предварительной механической обработки. Затем методом атомно-адсорбционного анализа определяли количества перешедших в водную фазу оксидов натрия, калия, кремния и алюминия.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение), анализ образцов на CO_2 — с помощью анализатора ELTRA CS-2000.

Для изучения вяжущих свойств композиций механоактивированных на воздухе и в CO_2 , изготавливали образцы размером $1,41 \times 1,41 \times 1,41$ см из теста жесткой и пластичной консистенций, которые твердели во влажных условиях при температуре 20 ± 2 °С. Испытание образцов на сжатие проводили на прессе марки ПГМ-100МГ4А. Величину прочности при сжатии для каждого состава смеси рассчитывали как среднее арифметическое для трех параллельных образцов. Для затворения образцов использовали дистиллированную воду.

Результаты и их обсуждение

Продолжительность МА смесей шлака и НК была выбрана с учетом экспериментально полученных зависимостей величины $S_{\text{уд}}$ индивидуальных компонентов от времени МА (не приведены) и составила 270 с. Указанная продолжительность МА приблизительно соответствует максимальной удельной поверхности, дальнейшая механическая обработка в мельнице приводит к снижению $S_{\text{уд}}$ за счет усиления процессов молекулярно-плотной агрегации частиц. Атмосфера активации (воздух или CO_2) практически не влияет на величину удельной поверхности.

По данным анализа после 270 с МА в углекислом газе содержание CO_2 как в шлаке, так и в НК не превышает 0,4–0,5 масс. %, что свидетельствует о поверхностной сорбции углекислого газа под влиянием МА.

Эксперименты по водному выщелачиванию показали, что механоактивированный нефелин растворяется инконгруэнтно, и, в целом, степень вскрытия невелика. В табл. 1 приведены выборочные результаты выщелачивания водой нефелина, время МА которого составило 270 с. Установлено, что при всех выбранных условиях сумма оксидов натрия и калия в растворе не превышает 5–6 % от количества, содержащегося в нефелине, степень выщелачивания кремния и алюминия — не более 1 %, величина pH составляет 10–11. Увеличение времени МА до 10–15 мин, повышение температуры вскрытия и даже применение гидротермальных условий при темпера-

Таблица 1

Степень водного выщелачивания компонентов механоактивированного НК

Т:Ж	рН	Атмосфера МА	Продолжительность выщелачивания, ч	Температура выщелачивания, °С	Степень выщелачивания, %			
					Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1:10	10,71	Воздух	6	20	2,28	0,67	0,17	0,0069
1:20	10,78				2,99	0,82	0,28	0,012
1:50	10,62				3,74	1,22	0,77	0,007
1:10	10,01	CO ₂	6	20	2,52	1,11	0,34	0,060
1:20	10,11				3,46	1,49	0,68	0,17
1:50	10,25				4,33	1,56	0,77	0,099
1:10	11,3	Воздух	1	75	2,76	0,92	0,34	0,13
1:20	11,05				4,10	1,27	0,70	0,23
1:50	10,7				5,32	1,98	1,27	0,67
1:3	10,93	Воздух	3	20	1,56	0,537	0,119	0,006
1:4	10,91				1,86	0,604	0,148	0,012
1:5	10,83				2,05	0,683	0,185	0,017

Таблица 2

Влияние атмосферы совместной МА и состава композиций шлак –НК на прочность при сжатии ($R_{сж}$)

Состав, масс. %		Атмосфера МА	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /кг	В/Т	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа по истечении времени, сутки			
НК	Шлак				7	28	180	360
100	—	воздух	1062	0,31	1,1	1,1	0,9	1,5
100	—	CO ₂	998	0,29	0,9	1,1	1,7	1,5
—	100	воздух	470	0,23	0,6	1,0	2,0	3,1
—	100	CO ₂	502	0,27	4,6	10,9	20,4	23,8
20	80	воздух	733	0,26	0,2	0,7	0,9	0,83
20	80	CO ₂	897	0,27	5,7	16,7	23,2	24,10
30	70	воздух	639	0,26	0,2	0,7	1,5	0,97
30	70	CO ₂	740	0,27	2,5	13,1	24,3	25,40
50	50	воздух	741	0,26	1,0	2,0	1,8	1,86
50	50	CO ₂	726	0,28	2,1	3,1	2,9	2,6
80	20	воздух	818	0,26	0,3	1,3	2,4	0,57
80	20	CO ₂	856	0,30	1,0	1,3	2,0	2,7

турах 150 – 200 °С (результаты не приведены) практически не приводят к увеличению степени вскрытия.

Выполненные эксперименты по водному выщелачиванию позволяют только приблизительно оценить количество щелочей, кремния и алюминия, которые “поставляет” механоактивированный нефелин в ходе геополимерного синтеза. Истинные количества этих компонентов, участвующих в процессе твердения вяжущего, определить достаточно сложно, хотя, по-видимому, как будет показано далее, их достаточно, чтобы повысить прочность на 10 – 20 % (в зависимости от срока твердения), по сравнению с чистым шлаком.

Данные по прочности при сжатии ($R_{сж}$) образцов, приготовленных из смесей с различным содержанием шлака и нефелина после их совместной МА в атмосфере воздуха и углекислого газа, приведены на рис. 1 и в табл. 2. НК, измельченный до $S_{уд} \approx 1000$ м²/кг, проявляет очень слабую способность к гидравлическому твердению, не зависящую от атмосферы

МА. Прочность образцов на основе чистого НК, механоактивированного на воздухе и в CO₂, при хранении во влажных условиях к 360-суточному

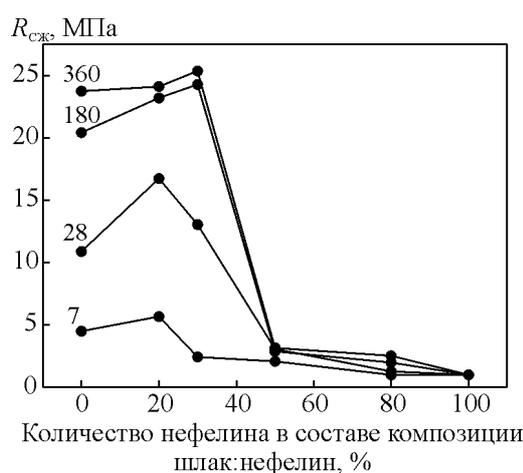


Рис. 1. Изменение прочности при сжатии в зависимости от соотношения шлак : НК для образцов на основе смесей, приготовленных с применением совместной МА в CO₂, в возрасте 7 – 360 сутки.

возрасту достигает величины около 1,5 МПа. Эксперименты с чистым магнезиально-железистым шлаком, измельченным на воздухе и в CO_2 до $S_{\text{уд}} \approx 500 \text{ м}^2/\text{кг}$, подтверждают ранее выявленную тенденцию, заключающуюся в том, что МА в углекислом газе приводит к получению более прочных образцов. Для всех сроков твердения прочность образцов на основе шлака, механоактивированного в CO_2 , примерно на порядок величины выше, чем для шлака, активированного на воздухе. Абсолютные значения прочности при сжатии к 360-м суткам достигают величин 3,1 и 23,8 для образцов шлака, механоактивированных на воздухе и в CO_2 , соответственно (табл. 2).

Механизм влияния углекислого газа как среды МА на прочность образцов, по-видимому, заключается в следующем. Молекулы CO_2 под влиянием механических воздействий проникают в объем структурно разупорядоченной силикатной матрицы с образованием искаженных карбонатных групп. При этом существенно модифицируется не только структура, но и химический состав наружных слоев частиц, непосредственно участвующих в реакции гидратации. В результате реакционная способность частиц шлака повышается, интенсифицируется его растворение при взаимодействии с затворителем и формирование цементирующего геля [5].

Для выяснения влияния добавок НК к шлаку на прочность при сжатии механоактивированных смесей исследовали вязущие свойства композиций, в которых нефелин замещал 20, 30, 50 и 80 % массы шлака. Данные по прочности для таких смесей, механоактивированных на воздухе и в атмосфере CO_2 существенно различаются. Для смесей, активированных на воздухе, абсолютные значения прочности при сжатии к 360-м суткам не превышают 1 МПа (табл. 2). При использовании CO_2 в качестве атмосферы МА прочность образцов, в которых доля шлака не слишком мала, возрастает более, чем в 20 раз.

Установлено, что добавление 20 – 30 % механоактивированного нефелинового концентрата ($S_{\text{уд}} \approx 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$) к шлаку не только не понижает, но даже способствует увеличению прочности композиции шлак-нефелин по сравнению с чистым шлаком (табл. 2, рис. 1). Если принять прочность при сжатии образцов на основе чистого шлака, активированного в CO_2 , за 100 % (в каждый срок твердения), то для образцов с содержанием нефелина до 30 % для всех сроков твердения наблюдается прирост прочности. Это указывает на то, что НК может являться активизатором твердения в композиции шлак-нефелин.

Известно, что при измельчении компонентов, обладающих разной степенью размалываемости,

целесообразно применять их раздельный помол. При таком способе измельчения можно получать компоненты с наиболее эффективной контролируемой гранулометрией, что обеспечивает проявление ими максимальных гидравлических свойств. Поэтому для изучения влияния МА на гидравлические свойства смесей шлака и НК провели также эксперименты с применением раздельной обработки в мельнице компонентов с разной степенью размалываемости и с последующим их смешением.

Для выяснения вопроса, дисперсность какого компонента оказывает наибольшее влияние на прочность образцов, раздельную МА компонентов проводили по следующей схеме:

1. Шлак обрабатывали в мельнице до получения $S_{\text{уд}} \approx 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ и фиксировали эту величину. Величину $S_{\text{уд}}$ НК варьировали, измельчая НК вплоть до значения $S_{\text{уд}} \approx 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$.

2. НК подвергали механообработке в мельнице до получения $S_{\text{уд}} \approx 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ и фиксировали эту величину. Величину $S_{\text{уд}}$ шлака увеличивали до значения $700 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В данной серии экспериментов МА проводили в атмосфере CO_2 , так как экспериментально установлено, что при МА на воздухе прочности образцов для всех сроков твердения малы. Механоактивированные компоненты смешивали в соотношении (30 % НК + 70 % шлака) и затворяли водой для получения образцов, которые твердели во влажных условиях. Соотношение шлак : НК = 7 : 3 выбрали как оптимальное, так как для этого соотношения компонентов при их раздельной МА в атмосфере CO_2 добавка нефелина к шлаку приводит к увеличению прочности образцов по сравнению с чистым шлаком для всех сроков твердения (табл. 3). Удельную поверхность смесей (НК + шлак) рассчитывали на основе содержания в них нефелина и шлака.

Выявили следующую закономерность: чем больше величина $S_{\text{уд}}$ НК в смеси при постоянной $S_{\text{уд}}$ шлака, тем выше прочность при сжатии образцов. При постоянной величине $S_{\text{уд}}$ НК в смеси увеличение $S_{\text{уд}}$ шлака способствует росту прочности в заметной меньшей степени (табл. 4).

Из данных, представленных в табл. 2 – 4 видно, что раздельная МА компонентов предпочтительна, когда необходимо получить быстро твердеющее вязущее. При этом НК желательно измельчать до $S_{\text{уд}} \geq 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$, а шлак также подвергать МА до оптимальной $S_{\text{уд}} \sim 400 - 450 \text{ м}^2/\text{кг}$.

При совместной механической обработке компонентов $S_{\text{уд}}$ полученного порошка, как правило, выше, чем при раздельной. Можно предположить, что шлак в смеси с НК при совместной МА оказывает

Таблица 3

Влияние состава композиций шлак-нефелин на прочность при сжатии ($R_{сж}$) при раздельной МА компонентов

Состав композиции, масс. %		Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /кг	В/Т	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа по истечении времени, сутки			
НК	Шлак			7	28	180	360
20	80	555	0,26	8,6	18,3	20,7	21,7
30	70	611	0,26	7,1	18,6	21,4	25,2
50	50	722	0,26	5,1	20,0	20,0	21,6
80	20	888	0,28	0,8	0,8	4,5	6,8

Таблица 4

Влияние величины $S_{уд}$ компонентов в композиции (30 масс. % НК + 70 масс. % шлака) после раздельной МА в атмосфере CO₂ на прочность при сжатии образцов ($R_{сж}$)

Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /кг		В/Т	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа по истечении времени, сутки			
НК	НК+шлак		7	28	180	360
Шлак, $S_{уд} = 502$ м ² /кг						
433	481	0,23	5,80	10,50	10,80	12,3
540	513	0,24	—	9,40	9,00	11,8
790	588	0,25	4,20	10,00	10,70	11,2
998	650	0,25	7,10	18,00	21,40	25,20
1305	743	0,25	13,00	21,80	36,60	36,1
НК, $S_{уд} = 1000$ м ² /кг						
шлак	НК+шлак					
430	601	0,25	4,20	17,80	21,20	25,9
540	650	0,25	7,12	18,00	21,40	25,20
710	778	0,25	9,10	23,20	24,40	31,8

абразивное действие на нефелин, способствуя получению порошка с большей $S_{уд}$. При этом в ранние сроки прочность увеличивается несколько медленнее, чем при раздельной МА. Вместе с тем, прочности образцов, полученных из композиций, содержащих 20–30 масс. % НК, через 180–360 сут. практически не зависят от способа помола компонентов. Поэтому, если вяжущее используется для целей, не требующих быстрого набора прочности (как, например, для сооружения закладочных массивов), можно рекомендовать совместный размол компонентов композиций, в которых содержание нефелина велико — до 80 масс. %.

Для лучшего понимания процессов, протекающих при твердении изучаемых вяжущих композиций шлак – НК, механоактивированных на воздухе и в атмосфере CO₂, было выполнено термодинамическое моделирование композиции магнезиально-железистый шлак – нефелин – вода – CO₂ для разных соотношений шлак : нефелин с использованием программного комплекса (ПК) “Селектор” методом минимизации потенциала Гиббса [7]. При этом использован алгоритм расчета необратимой эволюции геохимических систем, где в качестве независимой координаты взята величина $\xi = -Igv$, где v — доля прореагировавшего (растворившегося) минерала или минералов, то есть степень протекания

реакции в системе. ПК “Селектор” снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности. Используемый алгоритм позволяет проводить расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, газовая смесь, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз. В настоящей работе использована модель, прошедшая верификацию на ряде объектов [8, 9]. В список базовой модели мульти-системы включено 24 независимых компонента (Al-B-Br-Ar-He-Ne-C-Ca-Cl-F-K-Mg-Mn-N-Na-P-S-Si-Sr-Cu-Zn-H-O-e), 872 зависимых компонента, в том числе, в водном растворе — 295, в газовой фазе — 76, твердых фаз — 390. В первом приближении принято, что магнезиально-железистый шлак представлен оливином, хотя реакционная способность гранулированного шлака несколько выше реакционной способности кристаллического оливина вследствие присутствия большого количества стеклофазы в первом.

Ранее [8] нами было проведено сравнительное термодинамическое моделирование процессов с помощью ПК “Селектор” в композициях магнезиально-железистый шлак – вода и магнезиально-

железистый шлак – вода – CO_2 при 25°C и стандартном давлении. Основная задача при этом — сопоставление выхода основных компонентов шлака в жидкую фазу и состава твердых фаз, прежде всего с точки зрения появления аморфного кремнезема, играющего важную положительную роль в процессах гидратационного твердения. Результаты моделирования подтвердили, что при введении в композицию около 1 % диоксида углерода взаимодействие шлака и воды существенно интенсифицируется. Степень выщелачивания компонентов шлака в водную фазу возрастает на 2–3 порядка. В присутствии CO_2 даже при малых степенях превращения создаются условия для формирования аморфного кремнезема (кремнегеля), в то время как в системе без угольной кислоты он не образуется во всем изученном интервале степени протекания взаимодействия.

Термодинамическое моделирование выполнено для более сложной композиции, где наряду со шлаком присутствует нефелин. Согласно полученным экспериментальным данным (табл. 2) добавление 20–30 % нефелинового концентрата к шлаку и последующая МА в CO_2 не только не понижает, но даже способствует росту прочности композиции шлак – нефелин по сравнению с чистым шлаком. Дальнейшее увеличение доли нефелина в композиции по отношению к шлаку приводит к значительному падению прочности. Эти экспериментальные результаты объяснены с помощью физико-химического моделирования, выполненного для композиции магнезиально-железистый шлак – нефелин – вода – CO_2 . Для моделирования были взяты композиции следующих составов: 1) магнезиально-железистый шлак (70 г) – нефелин (30 г) – вода (25 г) – CO_2 (1 г); 2) магнезиально-железистый шлак (30 г) – нефелин (70 г) – вода (25 г) – CO_2 (1 г), приблизительно отвечающие экспериментальным составам приготовленных образцов. Основная задача при этом — оценка выхода компонентов композиции в жидкую фазу и контроль выпадения в твердую фазу аморфного кремнезема. На рис. 2 представлены расчетные содержания кремния и натрия в жидкой фазе этих композиций. С увеличением степени взаимодействия компонентов концентрация натрия непрерывно возрастает (рис. 2б), а для кремния эта зависимость имеет более сложный характер (рис. 2а), что связано с выпадением аморфного SiO_2 .

Результаты моделирования свидетельствуют о том, что в композиции, содержащей 30 % нефелина в сумме (шлак + нефелин), начало выпадения аморфного кремнезема соответствует $\xi = 4,5$, а в композиции с преобладанием нефелина — $\xi = 3,5$ (рис. 2а). Это означает, что условия для формирования кремнегеля

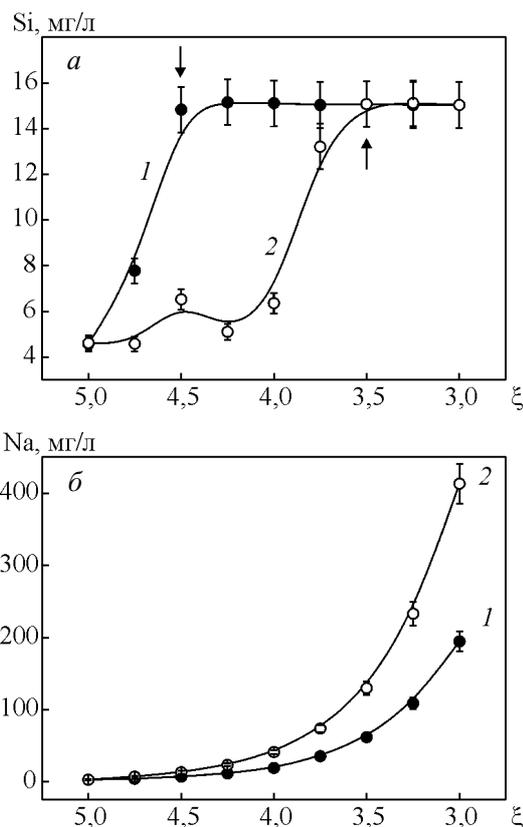


Рис. 2. Содержание компонентов (а – кремния, б – натрия) в жидкой фазе в композициях 1 и 2 при 25°C и $P = 10^5$ Па в зависимости от степени протекания реакции (ξ). Стрелкой вниз и вверх показано начало выпадения аморфного SiO_2 в композициях 1 и 2, соответственно.

в первом случае создаются при степени протекания реакции на порядок меньшей, чем во втором. Кроме того, согласно расчету, абсолютное количество образовавшегося аморфного кремнезема в интервале степени протекания процесса, соответствующей $\xi = 4–3$, для композиции с 30 % нефелина в сумме (шлак + нефелин) на 1–2 порядка выше, чем для композиции с 70 % нефелина. Этот фактор свидетельствует в пользу существенно большей способности к твердению первой композиции.

Выводы

1. Установлено, что МА смеси НК и гранулированного магнезиально-железистого шлака в атмосфере угольного газа способствует заметному увеличению прочности образцов без введения дополнительного щелочного активатора. Показано, что механоактивированный НК является не инертным “разбавителем” в составе композиции шлак-нефелин,

а активным компонентом. Прочность образцов на основе композиций шлак – нефелин с содержанием нефелина до 30 масс. % после предварительной МА в атмосфере CO₂ выше, чем прочность образцов на основе чистого шлака для всех сроков твердения.

2. Проведено термодинамическое моделирование взаимодействия компонентов в композициях магнезиально-железистый шлак – нефелин – вода – CO₂ с помощью ПК “Селектор”. Установлено, что повышение прочности геополимера коррелирует с расчетным содержанием кремния в щелочной жидкой фазе и выпадением в твердую фазу аморфного кремнезема.

Авторы выражают благодарность Е.С. Серовой за помощь в экспериментальных исследованиях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ p_север_а №14-03-98801 и программ ОХНМ-02 и ведущая научная школа НШ 487.2014.3.

Литература

1. Гуревич Б.И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд. Кольского НЦ РАН, 1996, 179 с.
2. Глуховский В. Д., Кривенко П. В., Старчук В. Н. и др. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях. Под ред. В. Д. Глуховского. Киев: Вища Школа, 1981, 224 с.
3. Провис Дж.Л. Подбор химического состава и микроструктуры щелочно активируемых вяжущих для экологического строительства. “ALITinform” Международное аналитическое обозрение, 2014, № 2, с. 20 – 29.
4. Kalinkin A.M., Kumar S., Gurevich B.I. et al. Geopolymerisation behavior of Cu-Ni slag mechanically activated in air and in CO₂ atmosphere. *Int. J. Miner. Process*, 2012, v. 112 – 113, p. 101 – 106.
5. Калинин А. М., Гуревич Б. И., Пахомовский Я. А. и др. Механохимическая активация магнезиально-железистых шлаков в среде углекислого газа и их свойства. *Журнал прикладной химии*, 2009, т. 82, № 8, с. 1251 – 1255.
6. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986, 305 с.
7. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое издательство “Гео”, 2010, 287 с.
8. Калинин Е.В., Гуревич Б.И., Калинин А.М. и др. Вяжущие свойства магнезиально-железистого шлака, механоактивированного совместно с карбонатами щелочноземельных металлов. *Неорганические материалы*, 2014, т. 50, № 11, с. 1271 – 1276.

9. Калинин Е.В., Калинин А.М., Васильева Т.Н., Мазухина С.И., Беляевский А.Т. Исследование сорбционных свойств механоактивированного серпентина по отношению к катионам меди (II). *Геоэкология*, 2012, № 3, с. 229 – 236.

References

1. Gurevich B.I. *Vyazhushchiye veshchestva iz tekhnogennogo syrya Kolskogo poluostrova* [Binders from industrial raw materials of the Kola Peninsula], Apatity, Russia, Cola Science Center of RAS, 1996, 179 p.
2. Glukhovskii V.D., Krivenko V.P., Starchuk V.N. et al. *Shlakoshchelochnye betony na melkozernistykh zapolnitelyakh* [Alcaline slag concrete on fine fillers]. Kiev, Visha Shkola Publ., 1981, 224 p.
3. Provis J.L. Podbor khimicheskogo sostava i mikrostruktury shchelochno aktiviruyemykh vyazhushchikh dlya ekologicheskogo stroitelstva [Selection of chemical composition and microstructure of alkali-activated binders for ecological construction]. *ALITinform, International Analytical Review*, 2014, no. 2, pp. 20 – 29.
4. Kalinkin A.M., Kumar S., Gurevich B.I. et al. Geopolymerisation behavior of Cu – Ni slag mechanically activated in air and in CO₂ atmosphere. *Int. J. Miner. Process*. 2012, vol. 112 – 113, pp. 101 – 106.
5. Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Pakhomovsky Ya.A. et al. Mekhanokhimicheskaya aktivatsiya magnezialno-zhelezistykh shlakov v srede uglekislogo gaza i ikh svoystva [Mechano-chemical activation of magnesium-iron slag in carbon dioxide and their properties]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian journal of applied chemistry*, 2009, vol. 82, no. 8, pp. 1251 – 1255.
6. Avvakumov Ye.G. *Mekhanicheskiye metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of chemical processes activation]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986, 305 p.
7. Chudnenko K.V. *Termodinamicheskoye modelirovaniye v geokhimi: teoriya, algoritmy, programnoye obespecheniye, prilozheniya* [Thermodynamic simulation in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk, Russia, Geo Publ., 2010, 287 p.
8. Kalinkina E.V., Gurevich B.I., Kalinkin A.M., Mazukhina S.I., Tykavkina V.V., Zalkind O.A. Vyazhushchie svoystva magnesial’no-zhelezistogo shlaka mekhanoaktivirovannogo sovmestno s karbonatami shchelochnozemel’nykh metallov [Binding Properties of Ferromagnesian Slags after Mechanical Activation with Alkaline Earth Carbonates]. *Neorganicheskie Materialy — Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1271 – 1276.
9. Kalinkina E.V., Kalinkin A.M., Vasil’eva T.N., Belyaevskii A.T. Issledovanie sorbtionnykh svoystv mekhanoaktivirovannogo serpentina po otosheniyu k kationam medi(II) [Study of sorption properties of mechanically activated serpentine with respect to copper (II) cations]. *Geoecologiya — Geoecology*, 2012, no. 3, pp. 229 – 236.

Статья поступила в редакцию 9.09.2014 г.

Гуревич Бася Израильевна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области технологии вяжущих материалов. E-mail: tukav_vv@chemistry.kolasc.net.ru.

Калинин Александр Михайлович — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), доктор химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области физической химии и механохимии. E-mail: kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru; kalinkin_am@mail.ru.

Калинина Елена Владимировна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области сорбционных процессов и механохимии. E-mail: kalinkina@chemistry.kolasc.net.ru.

Мазухина Светлана Ивановна — Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН (184209, г. Апатиты, ул. Академ-городок, д. 14а), кандидат химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области физическо- химического моделирования. E-mail: mazukhina@inep.ksc.ru.

Тюкавкина Вера Владимировна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области технологии вяжущих материалов. E-mail: tukav_vv@chemistry.kolasc.net.ru.

Geopolymeric binding material based on mechanically activated magnesia-ferriferous slag and nepheline compositions

B. I. Gurevich, A. M. Kalinkin, E. V. Kalinkina, S. I. Mazukhina, V. V. Tyukavkina

Binding properties of the geopolymeric material based on the mechanically activated magnesia-ferriferous slag and nepheline compositions have been studied. It has been shown that an alkaline agent needed for its producing is formed in situ in the hardening material due to the leaching of the mechanically activated nepheline by the make-up water. The results obtained have been interpreted using thermodynamic modeling of component interaction in compositions magnesia-ferriferous slag – nepheline – water – CO₂ with the aid of "Selector" software.

Keywords: geopolymeric binding material, magnesia-ferriferous slag, nepheline.

Gurevich Basia — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (184209, Murmansk region, Apatity, "Academic town", 26a), leading scientist, Ph.D. (Eng.), the specialist in technology of binding materials. E-mail: tukav_vv@chemistry.kolasc.net.ru.

Kalinkin Alexander — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (184209, Murmansk region, Apatity, "Academic town", 26a), Head of the laboratory, Dr.S. (Chem.), the specialist in physical chemistry and mechanochemistry. E-mail: kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru; kalinkin_am@mail.ru.

Kalinkina Elena — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (184209, Murmansk region, Apatity, “Academic town”, 26a), senior research scientist, Ph.D. (Eng.), the specialist in the field of sorption processes and mechanochemistry. E-mail: kalinkina@chemy.kolasc.net.ru.

Mazukhina Svetlana — Institute of North Industrial Ecology Problems, Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences (184209, Murmansk region, Apatity, “Academic town”, 14a), head of the laboratory, PhD (Chem.), specialist in thermodynamical modeling. E-mail: mazukhina@inep.ksc.ru.

Tyukavkina Vera — I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (184209, Murmansk region, Apatity, “Academic town”, 26a), senior research scientist, Ph.D. (Eng.), the specialist in technology of binding materials. E-mail: tukav_vv@chemy.kolasc.net.ru.