

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/article_5cd6df45c835e4.80839646

^{1,*}Кожухова Н.И., ¹Данакин Д.Н., ^{1,2}Кожухова М.И., ¹Строкова В.В., ¹Жерновский И.В.,
¹Тесля А.Ю., ¹Алфимова Н.И.

¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

²Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин
P.O. Box 413, Милуоки, WI 53201, США

*E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru

МОДИФИКАЦИЯ НИЗКОАКТИВНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ СИНТЕЗЕ ГЕОПОЛИМЕРОВ

Аннотация. Разработка вяжущих веществ и материалов, характеризующихся многокомпонентностью состава, зачастую обосновано необходимостью улучшения в этих материалах заданных характеристик или обеспечения у них новых свойств.

В рамках данной статьи были синтезированы гибридные геополимеры на основе золы-уноса с использованием разных типов минеральных модифицирующих агентов, таких как портландцемент, каолин и метакаолин. Было установлено, что значения прочности на сжатие, водостойкости водопоглощения для составов на основе портландцемента выше по сравнению с контрольным составом, а также составами, содержащими добавки каолина и метакаолина.

Выявлено, что высокотемпературная обработка (при температуре 600 °С) обеспечивает упрочнение составов вяжущего, содержащих модификатор в виде каолина и метакаолина, а также повышению их показателей водостойкости.

В геополимерных системах, содержащих в своем составе цементный модификатор, наблюдается резкое снижение прочности на сжатие, что сопровождается снижением показателей по плотности. В случае вяжущих систем, не содержащих цементную составляющую при повышении температуры воздействия в диапазоне 400–600 °С происходит резкое увеличение прочности при постоянстве или увеличении плотности. Установлено, что гибридные геополимеры, содержащие портландцемент, не являются термостойкими, что подтверждается резким ухудшением их эксплуатационных характеристик при воздействии высоких температур.

Ключевые слова: золы-уноса, термостойкость, водостойкость, минеральный модификатор, гибридное геополимерное вяжущее.

Введение. Синтез геополимерных вяжущих систем представляет собой процесс химического взаимодействия алюмосиликатного компонента и щелочного активатора, состоящего из оксидов щелочных металлов. В результате большого объема исследований и полученных на их основе экспериментальных данных [1–6], были сформулированы следующие основные критерии эффективности (качества) сырья для получения геополимеров:

– алюмосиликатный состав с соотношением основных оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 1,5–2,5;

– содержание оксидов щелочноземельных металлов (CaO, MgO) не более 10 %;

– концентрация рентгеноаморфной составляющей (как правило, стеклофазы) в составе алюмосиликата – не менее 50–60 %;

– использование термической сушки для интенсификации процесса консолидации;

– применение солей и гидроксидов щелочных металлов в качестве активатора алюмосиликатного компонента;

Теоретически следовало бы предположить, что использование разных видов сырья, удовлетворяющего выше приведенным критериям, обеспечивает близкие по значению эксплуатационные характеристики.

Однако, практический опыт на примере золы-уноса ТЭС [7–8] показал, что аналогичные по своей сути сырьевые компоненты, подверженные разным условиям твердения, демонстрируют значения по прочности, варьирующиеся в широком диапазоне. Таким образом, потенциальное сырье для геополимеров может быть классифицировано на высоко- и низкоактивное с точки зрения реакционной способности по отношению к щелочному активатору.

Исходя из литературных данных [9–11], геополимерные композиты, получаемые на основе

сырья с высокой реакционной активностью, демонстрируют высокие эксплуатационные (физико-механические) характеристики в широком диапазоне. В то же время, использование низкоактивного сырья чревато формированием у конечных композитов соответствующих низких характеристик, таких как прочность [12], водостойкость [13] и т.д.

На основании выше приведенных данных немаловажно учитывать экономическую целесообразность использования низко активного алюмосиликатного сырья.

В данном случае необходимо обратить внимание на такие факторы как доступность сырья и его запасы (в случае природного) или объемы производства (в случае синтезированного или техногенного); комплексность технологии подготовки сырья; обеспечение уникальных свойств у конечного композита; качество (реакционная активность) и стоимость (рис. 1).



Рис. 1. Взаимосвязь между параметрами эффективности материала и целесообразностью его применения

Согласно представленной схеме (рис. 1), для выявления эффективности применения материала, все параметры в верхней части, отвечающие за экономическую эффективность, должны быть сопоставлены с параметром, отвечающим за эксплуатационную эффективность, выраженную, как правило, реакционную активность.

Так, при использовании природного и специально синтезированного сырья, для которого такие параметры как степень ограниченности запасов, стоимость обработки или синтеза и, как следствие, дороговизна, целесообразность применения может быть оправдана либо высокими эксплуатационными показателями, либо приданием конечному композиту уникальных характеристик. В этом случае, использование слабоактивных видов сырья нецелесообразно.

С другой стороны, применение легко доступного дешевого сырья, имеющего довольно

большие запасы, вопросы его практического применения, независимо от его качества, носят иной характер.

Так в случае экономичного и высокоактивного сырья для геополимеров, эффективность его использования очевидна. Однако, если дешевое сырье обладает слабой реакционной активностью или иными низкими характеристиками, то нельзя говорить однозначно о нецелесообразности его применения.

При использовании слабоактивных алюмосиликатов при синтезе геополимеров, могут быть использованы различные модифицирующие добавки, позволяющие повысить качество основного компонента и, как следствие, улучшить эксплуатационные характеристики конечного продукта.

Существует ряд примеров введения дополнительных компонентов в геополимерную систему с целью ее модификации.

Экспериментально доказано, что добавление огнеупорных алюмосиликатных частиц и волокон способствует увеличению термостойкости системы [14–16].

Согласно данным исследований Бернала [17], введение известкового порошка вызывает уплотнение материала в процессе термической обработки.

Кроме того, существует опыт проведения исследований, подтверждающий возможность получения термостойких и огнеупорных геополимерных композиций, например, на основе метакаолина [18–20].

В рамках данной статьи рассмотрены особенности влияния различных видов минеральных модификаторов на реакционную активность алюмосиликатного компонента в условиях высокощелочной активации, а также на морфологию и прочность структуры консолидированных геополимерных систем.

Материалы и методы.

Материалы. Низкокальциевая зола-уноса Новотроицкой ТЭС была использована в качестве основного алюмосиликатного компонента в

гибридных геополимерах. Натр едкий NaOH (чистота – 98 %) был использован в качестве щелочного активатора во всех экспериментальных составах.

Портландцемент СЕМ I42.5N (Белгород, Россия) и каолин месторождения Журавлиный лог (Челябинск, Россия) использовались в качестве модифицирующих компонентов.

Методы. Метакаолин был синтезирован в лабораторных условиях путем предварительной сушки и дальнейшей дегидратации каолина в муфельной печи в течение 2 часов при температуре 800 °С.

Особенности микроструктуры экспериментальных составов были исследованы методом электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Mira 3 FesSem (Tescan, Чехия) в режиме высокого вакуума (InBeam).

Для определения химического состава компонентов был осуществлен рентгено-флуоресцентный анализ с использованием спектрометра ARL9900 WorkStation.

Химический состав золы-уноса и модифицирующих компонентов представлен в таблице 1.

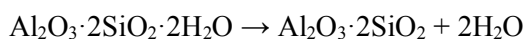
Таблица 1

Химический состав используемых компонентов

Компонент	Содержание оксидов, % вес.									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	N ₂ O	п.п.п.
Зола-уноса	58,98	28,29	4,63	0,97	0,65	1	3,74	0,36	0,63	6,07
Портландцемент	22,49	4,77	4,4	–	–	0,44	67,22	–	–	0,23
Каолин	53,8	43,4	1,02	0,58	0,56	0,21	0,01	0,06	0,03	
Метакаолин	53,1	42,8	0,7	0,3	0,9	–	0,15	–	0,02	0,4

Экспериментальная часть. Ориентируясь на ранее полученные данные для используемой в данном исследовании золы-уноса Новотроицкой ТЭС и геополимерных систем на ее основе, одни из основных показателей, таких как предел прочности при сжатии, а также водостойкость, являются довольно низкими [13]. Таким образом, выбор используемых минеральных модификаторов обоснован гипотезой улучшения этих характеристик за счет модификации их структуры.

Метакаолин – высокорекреционный, метастабильный продукт дегидратации каолина, полученный обжигом при 650–850 °С в результате реакции дегидроксилирования по следующей реакции:



Метакаолин является промежуточной фазой в цепи температурных трансформаций «каолин –

муллит». При это, необходимо отметить принципиальное различие между метакаолином и шамотом.

Шамот представляет собой смесь глин: огнеупорной и каолиновой, обожженных в температурном диапазоне 1300–1500 °С, представленный в виде спека.

Для проведения исследований были заформованы две серии образцов-кубов размером 2×2×2 см различного состава. Испытания образцов производились в возрасте 7 суток.

Компонентный состав экспериментальных вяжущих представлен таблице 2.

Первая серия образцов была испытана до проведения температурной обработки. Вторая серия образцов была выдержана при температуре 600 °С (рис. 2).

Визуальная оценка термически обработанных экспериментальных составов (рис. 1) показала, что состав 6, состоящий из портландцемента (ПЦ) претерпел значительную деструкцию

в виде раскрытых трещин и увеличения габаритных размеров образца.

Таблица 2

Составы геополимерных вяжущих (% , вес.)

Составы	Зола-уноса	NaOH	Портландцемент	Каолин	Метакаолин
1	40	26,7	33,3	–	–
2	40	26,7	–	33,3	–
3	40	26,7	–	–	33,3
4	40	5	–	95	–
5	–	5	–	–	95
6	–	5	95	–	–
7	95	5	–	–	–

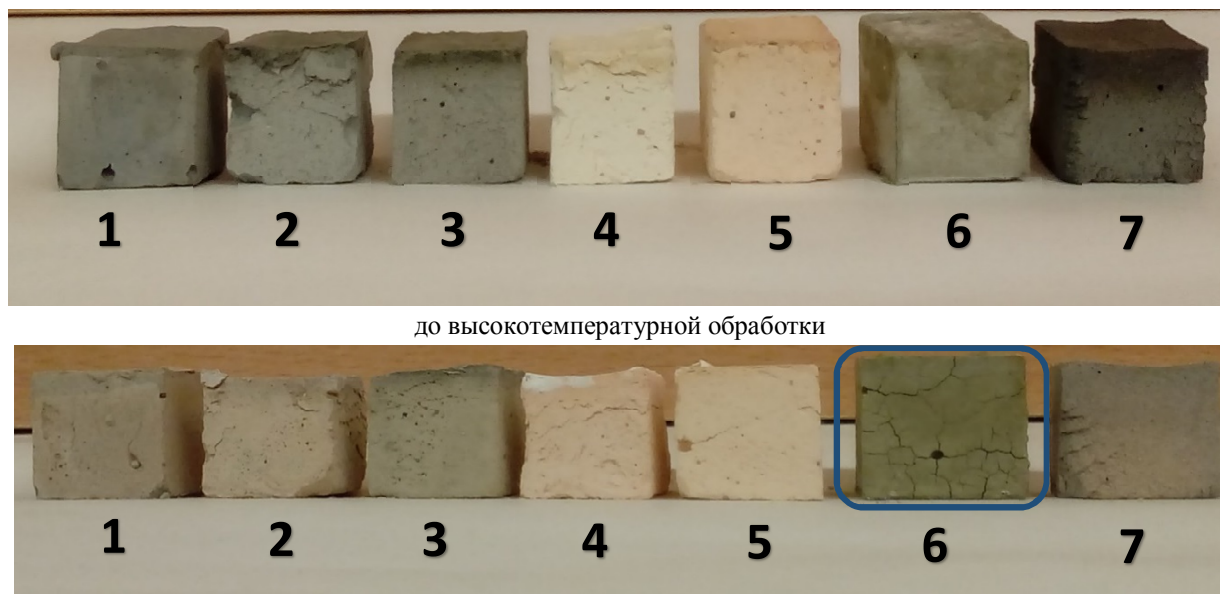


Рис. 2. Внешний вид образцов модифицированных геополимерных вяжущих после высокотемпературной обработки при 600 °С

Для установления влияния модифицирующего агента на устойчивость к воздействию высоких температур, 2 серии (до и после температурной обработки при 600 °С) экспериментальных составов геополимерных вяжущих были испытаны на предел прочности при сжатии, водопоглощение и водостойкость. Водопоглощение определялось согласно ГОСТ 12730.3-78 [14] с использованием формулы (1):

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (1)$$

где m_1 – масса высушенного образца, г; m_2 – масса водонасыщенного образца, г.

Водостойкость экспериментальных составов определялась согласно [15] с использованием формулы (2):

$$K_p = \frac{R_{сж2}}{R_{сж1}}, \quad (2)$$

где $R_{сж2}$ – предел прочности при сжатии материала в насыщенном водой состоянии, МПа; $R_{сж1}$ – предел прочности при сжатии материала в сухом состоянии, МПа.

Водостойкими считают материалы, у которых K_p больше 0,8. Полученные результаты представлены в таблице 3.

На основании результатов эксперимента (табл. 3) можно проследить следующие закономерности: составы, содержащие цементную компоненту, после воздействия температуры (600 °С) демонстрируют повышение показателей водопоглощения (от 24 до 35 % для состава 1 и от 5,7 до 35,6 % для состава 2) и снижение водостойкости (от 0,96 до 0,8 для состава 1 и от 1,02 до 0,92 для состава 6). В тоже время, составы 2–5, 7, не содержащие портландцементный модификатор, демонстрируют значительное повышение показателей прочности (до 76 %) и водостойкости (до 80 %), не смотря на повышение показателей водопоглощения.

Для изучения характера влияния высокотемпературного воздействия на прочностные особенности структуры исследуемых геополимерных вяжущих систем, образцы экспериментальных составов были обожжены при различных температурах: 400 °С, 600 °С, 800 °С, а затем испытаны на предел прочности при сжатии (рис. 3).

Таблица 3

Свойства геополимерных вяжущих в зависимости от состава

Состав	Параметры*					
	Предел прочности на сжатие, МПа		Водопоглощение, %		Водостойкость, Кр	
	1	2	1	2	1	2
1	9,81	8,26	24	35	0,96	0,8
2	2,89	4,48	27	34	0,43	0,6
3	3,36	5,94	36	41	0	0,34
4	5,37	7,96	30,6	37	0,82	0,92
5	1,03	1,01	50	1,5	0,59	0,83
6	7,39	1,56	5,7	35,6	1,02	0,92
7	11,1	11,9	28	34	0,43	0,78

*Параметры гибридных геополимерных вяжущих:
 1 – до высокотемпературной обработки
 2 – после высокотемпературной обработки при 600 °С

Согласно характера изменения кривых прочности (рис. 3, а), для составов 1 и 6, содержащих в своем составе ПЦ, в результате высокотемпературного воздействия наблюдается резкое снижение прочности. Это может быть вызвано эффектом от разрушения гидроалюмосиликатных структур цементного камня. Причем, состав 1, в котором значительную долю составляет зола-

уноса, демонстрирует падение прочности только после 600 °С, в то время как состав 6, содержащий только ПЦ, демонстрирует резкое снижение прочности (практически до нулевого значения) уже после 400 °С, что сопровождается резким снижением плотности в этом температурном диапазоне (рис. 3, б). Это подтверждает деструктивные процессы в структуре.

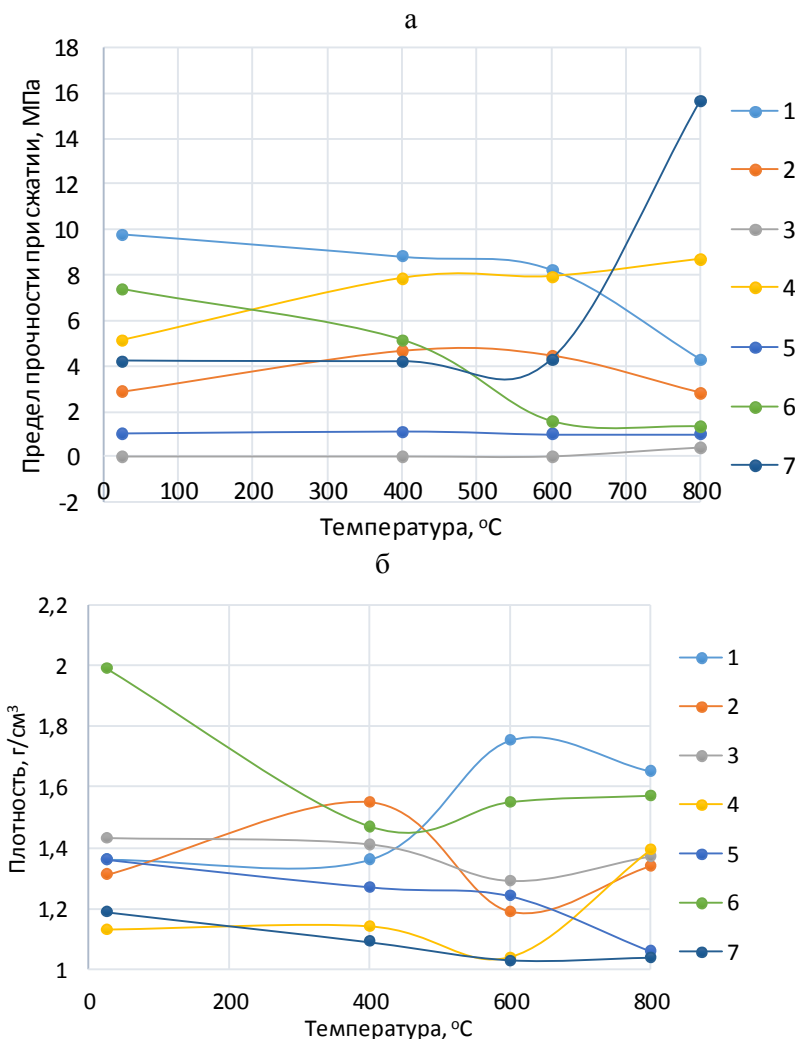


Рис. 3. Характер изменения прочностных (а) и плотностных (б) характеристик геополимерных вяжущих в зависимости от состава и температуры воздействия

Для составов 4 и 7, не содержащих цементный модификатор, наблюдается обратный эффект: для состава 4, имеющего в своем составе каолин повышение температуры сопровождается постепенным ростом прочности и плотности; для состава 7, содержащего только золу-уноса в качестве алюмосиликатного компонента, наблюдается резкий скачок прочности после 600 °С. При этом показатели плотности практически не меняются.

В первом случае, вероятно, происходит одновременно два процесса: дегидроксилирование каолина и его взаимодействие с щелочным активатором по принципу геополимеризации.

Таким образом, удаление воды из системы и образование новых щелочалюмосиликатных продуктов вызывает повышение показателей плотности и прочности.

В случае состава 7, новообразующиеся продукты геополимеризации равномерно заполняют поры и пустоты, присутствующие в исходной золе-уноса.

Вывод. Анализ физико-механических характеристик, микроструктуры и фазово-минерального состава исследуемых геополимерных систем показал, что их модификация минеральными компонентами, такими как ПЦ, каолин и метакаолин способствует снижению прочности на сжатие, но обеспечивает повышение показателя водостойкости. Высокотемпературная обработка экспериментальных составов, не содержащих ПЦ способствует повышению прочности на сжатие от 7 до 76 %, а также повышению водостойкости до 80 %. Высокотемпературная обработка геополимерного вяжущего, модифицированного ПЦ негативно влияет на прочность и водостойкость из-за деструктивных процессов в матрице вяжущего.

Таким образом, гибридное геополимерное вяжущее, модифицированное ПЦ, является не устойчивым к воздействию высоких температур. Геополимерные вяжущие системы, модифицированные каолином и метакаолином, а также бездобавочное вяжущее (контрольный состав) демонстрируют повышение эксплуатационных показателей прочности и водостойкости под действием высоких температур и являются термически стойкими.

Источник финансирования. Программа развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова, Грант Президента для научных школ НШ-2724.2018.8, с использованием оборудования ЦВТ на базе БГТУ им. В.Г. Шухова

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кожухова Н.И., Строкова В.В., Кожухова М.И., Жерновский И.В. Структурообразование в

щелочеактивированных алюмосиликатных вяжущих системах с использованием природного сырья различной кристалличности // Строительные материалы и изделия. 2018. Том 1. №4. С. 38–43.

2. Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D., Thaumaturgo C. Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers // International Journal of Inorganic Materials. 2000. Vol. 2. № 4. Pp. 309–317.

3. Alex T.C., Nath S.K., Kumar S., Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Tyukavkina V.V. Utilization of zinc slag through geopolymerization: influence of milling atmosphere // International Journal of Mineral Processing. 2013. Vol. 123. С. 102–107.

4. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications. 3rd edition. Institut Géopolymère, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France. 2011. 612 p.

5. Кожухова Н.И., Строкова В.В., Чижов Р.В., Кожухова М.И. Методика оценки реакционной активности алюмосиликатов кислого состава с нанокристаллической структурой // Строительные материалы и изделия. 2019. В печати.

6. Shekhovtsova J., Zhernovsky I., Kovtun M., Kozhukhova N., Zhernovskaya I., Kearsley E. P. Estimation of fly ash reactivity for use in alkali-activated cements - a step towards sustainable building material and waste utilization // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 178. Pp. 22–33.

7. Жерновский И.В., Кожухова Н.И. Прогнозная оценка прочности при сжатии геополимерных вяжущих на основе низкокальциевых зол-уноса // Разведка и охрана недр. 2018. № 12. С. 40–47.

8. Fernández-Jiménez A., De La Torre A., Palomo A., López-Olmo G., Alonso M. M., Aranda M.A.G., Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity // Fuel. 2006. Vol. 85. Pp. 625–634.

9. Ziolkowski M., Kovtun M. Confined-Direct Electric Curing of NaOH-activated fly ash based brick mixtures under free drainage conditions: Part 2. Confined-DEC versus oven curing // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 176. Pp. 452–461.

10. Ziolkowski M., Kovtun M. Confined-Direct Electric Curing of NaOH-activated fly ash based brick mixtures under free drainage conditions: Part 1. Factorial experimental design // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 155. Pp. 1050–1062.

11. Kozhukhova N.I., Teslya A.Yu., Kozhukhova M.I., Zhernovsky I.V., Yermak S.N. and Ogurtsova Yu. N. In-service performance of hybrid geopolymer binders based class F fly ash // IOP

Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 2019. В печати

12. Bernal S.A., Bejarano J., Garzón C., de Gutiérrez R.M., Delvasto S., Rodríguez E.D. Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites // Compos. Part B. 2012. Vol. 43. Pp. 1919–1928.

13. Sabbatini A., Vidal L., Pettinari C., Sobrados I., Rosignol S. Control of shaping and thermal resistance of metakaolin-based geopolymers // Mater. Des. 2017. 116. Pp. 374–385.

14. ГОСТ 12730.3-78 Бетоны. Метод определения водопоглощения. М.: Стандартинформ, 2007.

15. Микульский В.Г. и др. Строительные материалы (Материаловедение, Строительные материалы): учеб. издание. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2004. 536 с.

16. Sarkar M., Dana K., Das S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers // J. Mol. Struct. 2015. Vol. 1098. Pp. 1110–1180.

17. Bernal S.A., Rodríguez D.E., de Gutiérrez R.M., Gordillo M., Provis J.L. Mechanical and ther-

mal characterization of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends // J. Mater. Sci. 2011. 46. Pp. 5477–5486.

18. Celerier H., Jouin J., Tessier-Doyen N., Rosignol S. Influence of various metakaolin raw materials on the water and fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. Vol. 500. P. 493–501

19. Rahier H., Wastiels J., Biesemans M., Willem R., Van Assche G., Van Mele B. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers // Mater. Sci. 2007. Vol. 42. Pp. 2982–2996.

20. Valeria F.F. Barbosa Kenneth J.D. MacKenzie Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate // Materials Research Bulletin. 2003. Vol. 38. Issue 2. Pp. 319–331.

21. Brindley G.W., Nakahira M. The kaolinite–mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. Vol. 42. № 7. Pp. 311–314.

22. Percival H.J., Duncan J.F., Foster P.K. Interpretation of the kaolinite–mullite reaction sequence from Infrared absorption spectra // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. Vol. 57. № 2. Pp. 57–61.

Информация об авторах

Кожухова Наталья Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов. E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Данакин Дмитрий Николаевич, аспирант кафедры материаловедения и технологии материалов. E-mail: danakin93@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Кожухова Марина Ивановна, кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры гражданского строительства и охраны окружающей среды, Школа инжиниринга и прикладных наук, инженер кафедры материаловедения и технологии материалов. E-mail: kozhuhovamarina@yandex.ru. Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин Р.О. Вох 413, Милуоки, WI 53201, США. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор РАН, зав. кафедры материаловедения и технологии материалов. E-mail: vvstrokova@gmail.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Тесля Анастасия Юрьевна, студент, кафедра материаловедения и технологии материалов. E-mail: nastya.teslya.96@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Жерновский Игорь Владимирович, кандидат геолого-минералогических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии материалов. E-mail: zhernovsky.igor@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Алфимова Наталия Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. E-mail: alfimovan@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в марте 2019 г.

© Кожухова Н.И., Данакин Д.Н., Кожухова М.И., Строкова В.В., Жерновский И.В., Тесля А.Ю., Алфимова Н.И., 2019

^{1,*}Kozhukhova N.I., ¹Danakin D.N., ^{1,2}Kozhukhova M.I., ¹Strokova V.V., ¹Zhernovsky I.V.,
¹Teslya A. Y., ¹Alfimova N.I.

¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46

²University of Wisconsin-Milwaukee
3200 N Cramer Street, Milwaukee, WI 53211, USA

*E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru

MODIFICATION OF LOW-REACTIVE ALUMINOSILICATES AS A METHOD FOR IMPROVEMENT OF ITS QUALITY WHEN GEOPOLYMER SYNTHESIS

Abstract. Synthesis of binders and materials characterized by polycomponent composition, generally, is associated with necessity of improvement of certain properties or formation of principally new characteristics in this materials.

In this paper hybrid geopolymers based on fly ash were synthesized using different types of mineral modifiers such as Portland cement(PC), kaolin, metakaolin (MK). It was defined, that values of compressive strength, water resistance and water absorption for PC-containing geopolymers are better than free of modifier geopolymer as well as for kaolin- and MK-containing geopolymers.

It was determined that high-temperature treatment (at 600 °C) provides with reinforcing and improvement of water resistance of kaolin- and MK-containing hybrid geopolymers.

PC-containing hybrid geopolymers demonstrated a sharp reducing in compressive strength and average density. For this system, in temperature range of 400–600 °C a dramatic growth of compressive strength is observed when average density grows or a constant. Thus, PC-containing hybrid geopolymers are not thermal resistant, that confirmed by degradation of its performance characteristics under high temperature effect.

Keywords: fly ash, thermal resistance, water resistance, mineral modifier, hybrid geopolymer binder.

REFERENCES

1. Kozhukhova N.I., Strokova V.V., Kozhukhova M.I., Zhernovsky I.V., Structure formation in alkali activated aluminosilicate binding systems using natural raw materials with different crystallinity degree [*Strukturoobrazovanie v chelocheaktivirovannykh aluminosilikatnykh vyazhuchih system s ispolzovaniem prirodnogo syiria s razlichnoy stepenyu kristallichnosti*]. Construction Materials and Products. 2018. Vol.1. №4. Pp. 38–43. (rus)
2. Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D., Thaumaturgo C. Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers. International Journal of Inorganic Materials. 2000. Vol. 2. № 4. Pp. 309–317.
3. Alex T.C., Nath S.K., Kumar S., Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Tyukavkina V.V. Utilization of zinc slag through geopolymerization: influence of milling atmosphere. International Journal of Mineral Processing. 2013. Vol. 123. Pp. 102–107.
4. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications. 3rd edition. Institut Géopolymère, Geopolymer Institute. Institut Geopolymere. Saint-Quentin. France. 2011. 612 p.
5. Kozhukhova N.I., Strokova V.V., Kozhukhova M.I., Chizhov R.V. Chemical reactivity assessment method of nanostructured low calcium aluminosilicates [*Metodika otsenki reaktsionnoi aktivnosti nanostrukturirivannykh nizkokaltsievyykh aluminosilikatov*]. Construction Materials and Products. 2019. In Press. (rus)
6. Shekhovtsova J., Zhernovsky I., Kovtun M., Kozhukhova N., Zhernovskaya I., Kearsley E. P. Estimation of fly ash reactivity for use in alkali-activated cements - a step towards sustainable building material and waste utilization. Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 178. Pp. 22–33.
7. Zhernovsky I.V., Kozhukhova N.I. Forecast assessment of compressive strength for low-calcium fly ash based geopolymer binders [*Prognoznaya otsenka prochnosti pri szhatii geopolimernykh vyazhyshchih na osnove nizkokaltsievyykh zol unosa*]. Prospect and protection of mineral resources. 2018. No. 12. Pp. 40–47. (rus)
8. Fernández-Jiménez A., De La Torre A., Palomo A., López-Olmo G., Alonso M. M., Aranda M.A.G., Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. Fuel. 2006. Vol. 85. Pp. 625–634.
9. Ziolkowski M., Kovtun M. Confined-Direct Electric Curing of NaOH-activated fly ash based brick mixtures under free drainage conditions: Part 2. Confined-DEC versus oven curing. Construction and Building Materials. 2018. Vol. 176. Pp. 452–461.
10. Ziolkowski M., Kovtun M. Confined-Direct Electric Curing of NaOH-activated fly ash based brick mixtures under free drainage conditions: Part 1. Factorial experimental design. Construction and Building Materials. 2017. Vol. 155. Pp. 1050–1062.
11. Kozhukhova N.I., Teslya A.Yu., Kozhukhova M.I., Zhernovsky I.V., Yermak S.N. and Ogurtsova Yu. N. In-service performance of hybrid geopolymer binders based class F fly ash. IOP Conf.

Series: Journal of Physics: Conf. Series 2019. In press

12. Bernal S.A., Bejarano J., Garzón C., de Gutiérrez R.M., Delvasto S., Rodríguez E.D. Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites. *Compos. Part B*. 2012. Vol. 43. Pp. 1919–1928.

13. Sabbatini A., Vidal L., Pettinari C., Sobrados I., Rossignol S. Control of shaping and thermal resistance of metakaolin-based geopolymers. *Mater. Des.* 2017. 116. Pp. 374–385.

14. GOST 12730.3-78 Concretes. Method of determination of water absorption. Moscow: Standartinform. 2007. (rus)

15. Mikulsky V.G. etc. Construction materials (Material science, construction materials) [*Stroitel'nye materialy (Materialovedenie, stroitel'nye materialy)*]. Moscow: Izdatelstvo associatsii stroitel'nykh vuzov. 2004. 536 p. (rus)

16. Sarkar M., Dana K., Das S. Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers. *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1098. Pp. 1110–1180.

17. Bernal S.A., Rodríguez D.E., de Gutiérrez R.M., Gordillo M., Provis J.L. Mechanical and ther-

mal characterization of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *J. Mater. Sci.* 2011. 46. Pp. 5477–5486.

18. Celerier H., Jouin J., Tessier-Doyen N., Rossignol S. Influence of various metakaolin raw materials on the water and fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 500. Pp. 493–501.

19. Rahier H., Wastiels J., Biesemans M., Willem R., Van Assche G., Van Mele B. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. Pp. 2982–2996.

20. Valeria F.F. Barbosa Kenneth J.D. MacKenzie Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin*. 2003. Vol. 38. Issue 2. Pp. 319–331.

21. Brindley G.W., Nakahira M. The kaolinite–mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1959. Vol. 42. No. 7. Pp. 311–314.

22. Percival H.J., Duncan J.F., Foster P.K. Interpretation of the kaolinite–mullite reaction sequence from Infrared absorption spectra. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1974. Vol. 57. No. 2. Pp. 57–61.

Information about the authors

Kozhukhova, Natalia I. PhD, Assistant professor. E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46.

Danakin, Dmitry N. Postgraduate student. E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46.

Kozhukhova, Marina I. PhD, Post-Doctoral Associate. E-mail: kozhuhovamarina@yandex.ru. University of Wisconsin-Milwaukee. 3200 N Cramer Street, Milwaukee, WI 53211, USA. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46.

Strokova, Valeria V. PhD, Professor. E-mail: vvstrokova@gmail.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46.

Teslya, Anastasia Y. Student, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46.

Zhernovsky, Igor V. PhD, Professor. E-mail: zhernovsky.igor@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46.

Alfimova, Natalia I. PhD, Assistant professor. E-mail: alfimovan@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46.

Received in March 2019

Для цитирования:

Кожухова Н.И., Данакин Д.Н., Кожухова М.И., Строкова В.В., Жерновский И.В., Тесля А.Ю., Алфимова Н.И. Модификация низкоактивного алюмосиликатного сырья как способ повышения его качественных характеристик при синтезе геополимеров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. №5. С. 131–139. DOI: 10.34031/article_5cd6df45c835e4.80839646

For citation:

Kozhukhova N.I., Danakin D.N., Kozhukhova M.I., Strokova V.V., Zhernovsky I.V., Teslya A. Y., Alfimova N.I. Modification of low-reactive aluminosilicates as a method for improvement of its quality when geopolymer synthesis. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2019. No. 5. Pp. 131–139. DOI: 10.34031/article_5cd6df45c835e4.80839646