

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.12737/article_5ac24a276fc102.09159142

¹Кожухова Н.И., канд. техн. наук, доц.,
¹Жерновский И.В., канд. г.-м. наук, проф.
²Соболев К.Г., PhD

¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия

²Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин, США

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧИЙ РЕНТГЕНОАМОРФНОЙ ФАЗЫ В СОСТАВЕ НИЗКОКАЛЬЦИЕВЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

kozuhova.ni@bstu.ru

Перспектива развития современных энергоэффективных и экологических строительных материалов тесно связана с разработкой вяжущих систем на основе алюмосиликатного сырья природного и техногенного происхождения по технологии атермального синтеза.

Одним из перспективных вяжущих данного типа являются геополимеры, при производстве которых активно используется алюмосиликатное сырье как техногенного происхождения – низкокальциевые золы-уноса ТЭС, получаемые при сжигании каменных углей, так и природные алюмосиликаты. В качестве примера природного сырья может быть отмечена перлитовая порода.

Основной характеристической особенностью отмеченных алюмосиликатов является высокое содержание рентгеноаморфной составляющей (свыше 60 %), являющейся основной компонентой, отвечающей за процесс твердения геополимера – геополимеризацию. Основной стадией процесса геополимеризации является растворение алюмосиликатной компоненты в высокощелочной среде до образования щелочалюмосиликатной гелеобразной субстанции с последующим ее отверждением. Таким образом, прочностные характеристики затвердевшей геополимерной системы в большей степени зависят от степени растворимости алюмосиликатного сырья под воздействием высокощелочного активатора. На основании данных РФА-анализа, рентгеноаморфная фаза в составе исследуемых низкокальциевых зол-уноса представляет собой наноструктурированную субстанцию, состоящую из силикатных кластеров с различной степенью полимеризации, варьирующуюся в широком диапазоне. Зависимость, установленная экспериментальным путем между прочностью на сжатие геополимерного камня и степенью SiO₂-связности в аморфной фазе золы-уноса, составила 0,8158 и может быть описана следующим уравнением регрессии:

$$y = 559,5e^{-8,226x}$$

Таким образом, вариативность концентрации рентгеноаморфной составляющей, а также в степени геополимеризации в составе низкокальциевых алюмосиликатов является доминирующим фактором при формировании структуры геополимера.

В рамках работы проведена сравнительная оценка реакционной активности двух типов наноразмерной составляющей в составе низкокальциевых алюмосиликатов, а именно, стеклофазы в составе техногенных алюмосиликатов – зол-уноса – и наноразмерной кристаллической фазы в составе природного аналога – перлита.

Ключевые слова: низкокальциевые алюмосиликаты, геополимеризация, степень SiO₂-связности.

Введение. Несмотря на широкое использование гидроэнергетики и атомных электростанций, преобладающую долю электроэнергетики во всем мире, в том числе в России, по сей день занимают мощные тепловые электростанции (ТЭС).

По оценке мирового состояния сырьевой базы, доля угольного топлива в производстве электроэнергии в развитых странах колеблется от 52 до 94 %: Австралия – 77 %; Китай – 76 %; Чехия – 67 %; Греция – 69 %; Германия – 52 %;

США – 56 %. Лидерами потребления угольного топлива являются Польша – 94 %, ЮАР – 93 % и Индия – 78 % (рис. 1).

В России находится в эксплуатации более 200 ТЭС, работающих на угле или горючих сланцах. Ежегодно на ТЭС РФ образуется около 50 млн. т. топливных отходов, из которых утилизируется не более 10 %, а остальная часть сбрасывается в отвал. Что касается зол-уноса, то ежегодное производство одной только золы-уноса, вырабатываемой ТЭС и требующей утили-

лизации, в 2010 году составило порядка 800 млн. т (это всего в 2,5 раза меньше, чем сегодня в мире вырабатывается цемента). Уже по состоянию на 2005 год в отвалах российских ТЭС было накоплено не менее 1,3–1,5 млрд.т. топ-

ливных отходов. В тоже время утилизация данного отхода в развитых странах колеблется в широких пределах: Финляндия, Великобритания, Германия – более 60 %; Япония, страны ЕС – не более 50 %; США – 25 % [1].

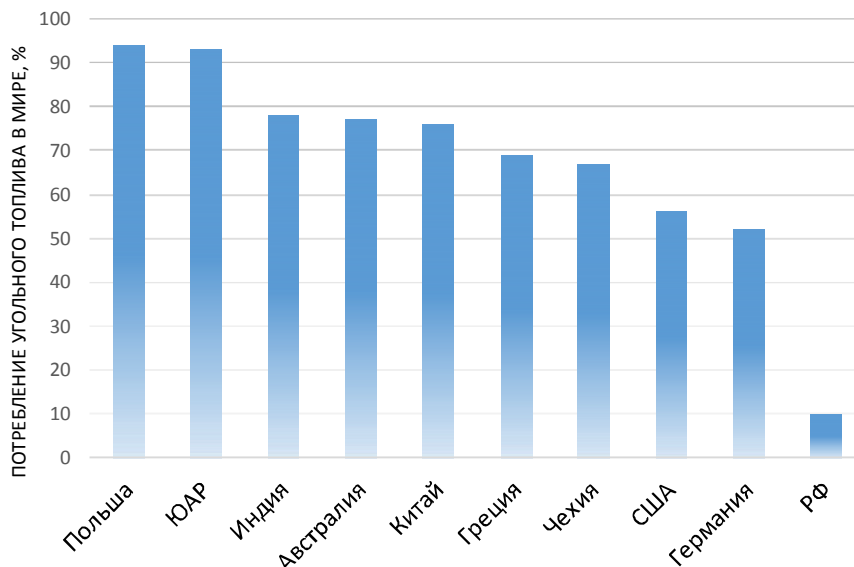


Рис. 1. Основные страны-потребители угольного сырья

Отходы сжигания каменногоугольного топлива – низкокальциевые золы-уноса или золы-уноса типа F – представляют собой высокодисперсные порошкообразные материалы алюмосиликатного состава с низким содержанием щелочных оксидов. По ряду источников [2–7] низкокальциевые золы-уноса являются традиционным техногенным материалом для получения геополимерных вяжущих. Эксплуатационные свойства геополимеров сложным образом зависят от многих факторов, в большей степени относящихся к характеристикам алюмосиликатных сырьевых компонентов, таким как соотношение основных оксидов, гранулометрический состав, химический и минеральный состав; концентрация наноразмерной составляющей – скрытокристаллических рентгеноаморфных образований или стеклофазы; величина pH среды затворения; условия термической обработки и др. [8–11].

Различия в химическом составе для алюмосиликатов в основном обусловлены минерально-химическими особенностями вмещающих осадочных горных пород.

Кроме этого, для алюмосиликатного сырья техногенной принадлежности различные соотношения концентрации кристаллических компонентов и наноразмерной составляющей являются причиной различных факторов термической истории материала. К ним следует отнести температуру горения твердого топлива и скорость охлаждения дисперсного алюмосиликатного пирогенного расплава.

К одной из важнейших характеристик алюмосиликатного сырья как основного компонента в геополимервах, прямым образом влияющей на образование структуры вяжущего следует отнести реакционную способность, т.е. растворимость в среде щелочного активатора [12–15]. Важной причиной вариативности свойств геополимерных вяжущих заключаются в различных свойствах их основного наиболее активного алюмосиликатного компонента – наноразмерной кристаллической составляющей (в случае перлита), а также стеклофазы (в случае зол-уноса).

Данная работа направлена на выявление зависимости между реакционной активностью геополимерных вяжущих и степенью SiO₂-связности стеклофазы, как интегральной характеристики ее структурного состояния. В данном случае под SiO₂-связностью стеклофазы следует понимать характеристику степени полимеризации структурообразующих [SiO₄]⁴⁻-элементов.

Согласно ранее проведенным исследованиям [12, 13], такой характеристикой может являться отношение Si/O, определяемое как степень связности кремнезема в силикатных кластерах стеклофазы:

$$f_{Si} = \frac{v_{SiO_2}}{v_{Me_2O} + v_{MeO} + 3v_{Me_2O_3} + 2v_{MeO_2} + 5v_{Me_2O_5}},$$

где v – молярная концентрация оксидов.

Материалы и методы.*Материалы.*

В рамках данного исследования было использовано 5 типов низкокальциевых зол-уноса различного производства: образцы 1 и 2 – из Южно-Африканских ТЭС; образцы 3, 4 – из США; образцы 5–7 – из Российских ТЭС; а также природный представитель – перлит Мухор-Талинского месторождения (респ. Бурятия).

В качестве щелочного компонента использовался гранулированный натр едкий NaOH ЧДА с содержанием NaOH не менее 45,5 % согласно ГОСТ 2263-79 [16].

Методы. Химический и фазово-минеральный составы исследуемых алюмосиликатов определены при помощи рентгенофлюоресцентного и рентгенофазового анализов с использованием дифрактометра ARL 9900 X-ray WorkStation с использованием Со-анода $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1,2}$.

Количественный полнопрофильный РФА-анализ для зол-уноса и перлита осуществлялся с помощью алгоритма Ритвельда.

Количественная оценка рентгеноаморфной фазы (стеклофазы в случае зол-уноса) была произведена с помощью расчетного DDM-

алгоритма, позволяющего минимизировать влияние фона спектра [17]. Данный алгоритм основан на минимизации производной разностной кривой, полученной от кривых экспериментального и расчетного спектров (за счет снижения уровня осцилляции разностной кривой).

Количественная оценка минерального состава алюмосиликатов и геополлимерных вяжущих на их основе осуществлялась с использованием следующих модельных фаз из структурной базы данных: α -кварц (174-ICSD), муллит (66445-ICSD), магнетит (30860-ICSD), гематит (15840-ICSD) и анортит (654-ICSD).

Количественная оценка фазового состава (содержания рентгеноаморфной фазы) в алюмосиликатном сырье и синтезируемых геополлимерных вяжущих осуществлялась методом внутреннего эталонирования. В качестве эталонного компонента использовался анатаз (94566-ICSD) в количестве 10 %.

Основная часть. Для возможности осуществления сравнительной оценки используемых низкокальциевых алюмосиликатов были получены результаты химического (табл. 1) и химико-минерального (табл. 2, 3) составов.

Таблица 1

Химический состав исследуемых алюмосиликатов (вес.%)

	ЮАР		США		РФ			Перлит
	1	2	3	4	5	6	7	
SiO₂	53.41	53.44	46.89	47,83	59.43	58.98	60.20	71.52
Al₂O₃	34.55	30.21	22.92	28,7	30.39	28.29	30.92	15.99
TiO₂	1.64	1.74	1.07	1,07	1.10	0.97	1.17	0.16
Fe₂O₃	3.17	2.92	19.23	16,16	4.75	4.63	3.35	1.67
MnO	0.05	0.03	0.04	0,02	0.09	0.08	0.066	0.10
MgO	1.05	1.85	0.80	1,04	0.55	1.00	0.577	0.00
CaO	4.23	6.38	3.76	3,36	1.38	3.74	1.28	0.85
Na₂O	0.10	0.39	0.64	0,87	0.64	0.63	0.52	4.26
K₂O	0.58	0.85	1.68	1,65	0.64	0.65	0.75	4.58
P₂O₅	0.46	0.93	0.33	0,48	0.54	0.36	0.48	0.00
Cr₂O₃	0.04	0.02	0.03	0,02	0.00	0.00	0.00	0.11
NiO	0.01	0.01	0.01	0,01	0.00	0.00	0.00	0.04
V₂O₅	0.03	0.03	0.00	0,05	0.03	0.02	0.02	0.00
ZrO₂	0.05	0.04	0.07	0,03	0.05	0.00	0.02	0.00
LOI	0.76	1.01	1.3	1.9	5.19	6.07	1.85	7.3

Согласно данным химического состава, используемые алюмосиликаты характеризуются низким содержанием CaO (до 6,4 %) и соответствуют требованиям ГОСТ 25818-91 [18], предъявляемым к низкокальциевым системам.

Согласно данным минерального состава исследуемых алюмосиликатов (табл. 2), содержание стеклофазы в золах-уноса составляет более 60 % с минимальным ее содержанием для золы-

уноса № 6 и максимальным – для золы-уноса № 2.

Для природного алюмосиликата – перлита – характерно содержание рентгеноаморфных наноразмерных кристаллитов в составе породы до 100 %, т.е. наиболее высокое содержание наноразмерной фазы в объеме материала (табл. 3) среди всех исследуемых алюмосиликатов.

Таблица 2

Минеральный состав используемых зол-уноса (вес.%)

Фаза	ЮАР		США		РФ		
	1	2	3	4	5	6	7
Кварц	4,7	4,9	6,4	8,3	9,3	10,7	6,3
Муллит	23,8	22,2	13,5	15	18,7	23,5	25,6
Магнетит	–	–	7,2		1,9	1,0	1,8
Гематит	–	–	4,5	11,8	–	–	
Анортит	–	–	–		–	4,3	
Альбит	–	–	–		–		3,9
Рентгеноаморфная фаза	71,5	72,9	68,4	64,6	70,1	60,5	62,6

Таблица 3

Минеральный состав перлита

Содержание компонентов (вес, %)		Размер кристаллитов, нм	
тридимит	кристобалит	тридимит	кристобалит
3	97	1,6	1

Согласно результатам ранее проведенных исследований [8, 10] одним из основных показателей реакционной активности кремнеземсодержащих материалов является степень связности кремнекислородного тетраэдра. Принято считать, что чем ниже степень SiO₂-связности

(Qⁿ) в стеклофазе, тем выше реакционная активность материала. Для расчета степени SiO₂-связности в стеклофазе зол-уноса из величин концентраций оксидов (табл. 1), пересчитанных из весовых в молярные концентрации были вычтены вклады в валовый (общий) химический состав кристаллических минеральных компонентов, согласно табл. 2.

Результаты расчета степени связности стеклофазы проанализированных алюмосиликатов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Степень SiO₂-связности стеклофазы исследуемых алюмосиликатов

Страна / Параметр	ЮАР		США		РФ		
	1	2	3	4	5	6	7
Si/O -соотношение	0,255	0,278	0,323	0,274	0,321	0,332	0,395
Степень полимеризации	Q ⁰⁻¹	Q ⁰⁻¹	Q ¹⁻²	Q ⁰⁻¹	Q ¹⁻²	Q ¹⁻²	Q ²⁻³

Согласно работе [19] и кристаллохимическим представлениям о структуре кремнеземного компонента в силикатах, в интервале Si/O=0,25...0,286 Si-O тетраэдры имеют степень полимеризации Q⁰⁻¹ (ортосиликатное стекло), при Si/O=0,286...0,333 – Q¹⁻² (мелилитовое стекло), при Si/O=0,333...0,4 – Q²⁻³ (воластонитовое стекло) и для Si/O=0,4...0,5 – Q³⁻⁴ (анортитовое стекло). Таким образом, проанализированные золы-уноса можно отнести, по типу стеклофазы (с учетом аналитических погрешностей), к ортосиликатному (образцы № 1, 2, 4), мелилитовому (образцы № 3, 5, 6), воластонитовому (образец № 7) типам. Для перлита параметр степени SiO₂-связности не применим, т.к. он характерен только для стекловатых структур, имеющих место быть в золах-уноса. Для перлита, не смотря на 100 %-ное содержание рентгеноаморфной фазы, типична скрытокристаллическая структура.

Результаты и обсуждения. Степень SiO₂-полимеризации в стеклофазе может быть рассчитана на основе данных валового химического состава (табл. 1) с преобразованием в моляр-

ные концентрации путем вычитания соответствующих кристаллических компонентов из общего объема (табл. 3). Реакционная активность геополлимерного вяжущего может быть представлена путем сравнительного анализа прочностных характеристик экспериментальных составов. Для определения прочностных характеристик были заформованы образцы-кубы геополлимерного вяжущего на разных видах алюмосиликатного сырья. Подбор составов осуществлялся исходя из необходимости обеспечения следующих параметров постоянными:

– молярное соотношение оксидов Na₂O и Al₂O₃ (Na/Al) = 0,75 для составов 1–4, 6, 7; (Na/Al) = 0,5 – для состава 5; (Na/Al) = 2 – для состава 8;

– подвижность смеси по расплыву конуса – 120–140 мм.

Как следует из полученных данных (табл. 5), явной связи между активностью геополлимерных вяжущих с химическим и минеральным составом использованных алюмосиликатов не отмечается.

При сравнении результатов прочности при сжатии минимальные значения характерны перлита.

Известно, что степень растворимости силикатных стекол в растворах щелочных активаторов понижается с ростом степени полимериза-

ции [20]. На рис. 2 приведены линейная и логарифмическая зависимости активности геополлимерных вяжущих в возрасте 28 суток от величины SiO₂-связности стеклофазы.

Таблица 5

Прочностные характеристики геополлимеров в зависимости от состава

Образец алюмосиликата	Составы			R _{сж} , МПа
	Состав вяжущего, %			
	Алюмосиликатный компонент	NaOH	вода	
1	63,3	13,7	12,4	45,2
2	66,5	10,1	17,2	34,1
3	65,7	11,5	22,8	19,7
4	68,8	12,6	18,5	50,3
5	71,3	8	20,7	46,4
6	73,8	8	28,7	50,1
7	72,7	10,5	23	80,1
Перлит	78,4	9,9	10,3	18,4

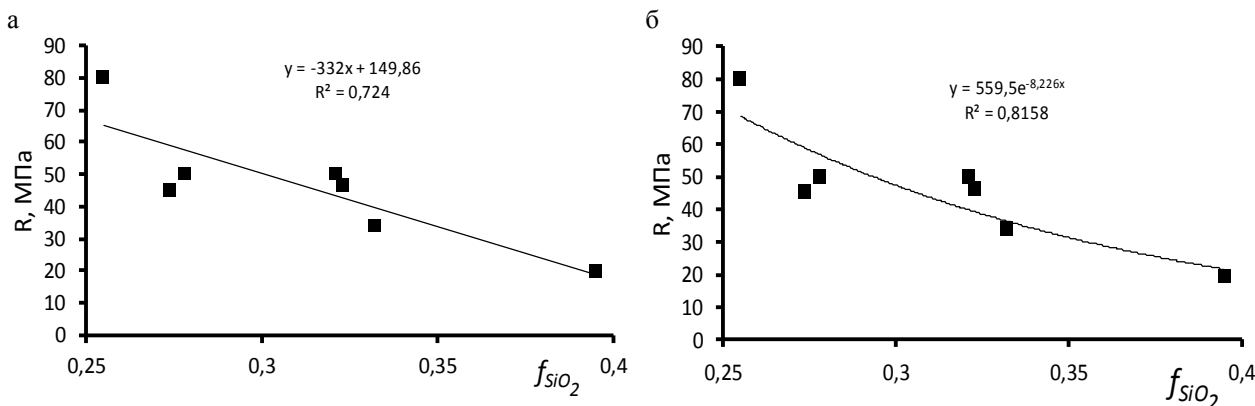


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии (R) геополлимерных вяжущих от степени полимеризации стеклофазы в составе зол-уноса: а – линейная; б – логарифмическая

По сравнению с линейной зависимостью, представленной уравнением: $y = -332 \cdot x + 149,86$ имеет коэффициент корреляции $R^2 = 0,724$ В свою очередь, логарифмическая зависимость описывается уравнением: $y = 559,5e^{-8,226 \cdot x}$ и характеризуется более высоким значением коэффициента корреляции $R^2 = 0,8158$. Это связано с тем, что последнее уравнение имеет прогнозную функцию, которая отражает взаимосвязь между максимальным значением прочности геополлимерного камня и минимальным значением SiO₂-связности, характерной для орто-

силикатов (SiO₂-связность в данном случае составляет 0,25).

На основании данных РФА-анализа установлено, что в образцах геополлимерного камня на основе зол-уноса и перлита в процессе их твердения наблюдается формирование стеклофазы (что подтверждается увеличением ее концентрации по сравнению с исходными алюмосиликатами), а также цеолитных фаз, таких как содалит $Na_8(Al_6Si_6O_{24}) \cdot 2H_2O$, канкринит $Na_7(Al_6Si_7O_{26}) \cdot 5H_2O$, цеолит X-типа (табл. 5).

Таблица 5

Фазовый состав новообразований в геополлимерных вяжущих, %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	Перлит
Содалит	5	–	0,1	10,2	2,1	1,8	1,3	–
Канкринит	–	1,6	–	–	–	–	0,3	–
Цеолит X-типа	–	–	–	–	–	–	–	18
Стеклофаза	–	70,7	70,5	–	78,9	77,6	78	–

Выводы. На основании проведенных исследований было установлено, что степень связности кластеров кремнекислородного тетраэдра – SiO₂-связность, является важным пара-

метром низкокальциевых алюмосиликатов с высоким содержанием стеклофазы, оказывающим определяющую роль при формировании структуры и прочностных характеристик конечных

консолидированных геополлимерных композиций. Сравнительный анализ двух типов низкокальциевых алюмосиликатных компонентов (природного и техногенного) показал, что стеклофаза зол-уноса обладает более высокой реакционной активностью по сравнению с рентгеноаморфной фазой перлита, для которого характерна нанокристалличность структуры.

Источник финансирования. Программа развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова, с использованием оборудования ЦВТ на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса. Техногенное сырье. М.: Маска, 2009. 320 с.
2. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activated fly ashes: properties and characteristics / Proc. of 11th Int. Cong. Chem. Cem. (ICCC) // G. Grieve, G. Owens (Eds.), Durban (South Africa), 2003. Vol. 3. 3. 1322–1340.
3. Criado M., Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., Palomo A. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash // Cement and Concrete Research. 2007. № 37. P. 671–679.
4. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties // Colloids Surf. 2005. № A 269. P. 47–58.
5. Nuruddin M.F., Qazi S.A., Kusbiantoro A., Shafid N. Utilization of waste materials in geopolymeric concrete // Construction materials. 2011. Vol. 164. Issue CM6. P 315–326
6. Criado M., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. № 106. P. 180–191.
7. Shekhovtsova J., Kearsley P. E. Using South African fly ashes as a component of alkali-activated binder / UKIERI Concrete Congress-Innovations in Concrete Construction // University of Pretoria, South Africa. P. 789–798.
8. Palomo A., Grutzeck M.W. and Blanco M. T. Alkali-activated fly ashes A cement for the future. Cement and Concrete Research. 1999. № 29. P. 1323–132.
9. Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Фомина Е.В. Фазообразование в геополлимерных системах на основе золы-уноса Апатитской ТЭЦ // Строительные материалы. 2015. № 12. С. 85–88.
10. Kozhukhova N.I., Zhernovskii I.V., Osadchaya M.S., Strokova V.V., Chizhov R.V. Man-Made Materials for Geo-Polymer Binders // Research Journal of Applied Sciences. 2014. № 9 (12). 1034–1039
11. Калашникова В.А., Жерновский И.В., Кожухова Н.И. Особенности геополлимерных вяжущих на основе техногенного алюмосиликатного сырья / Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона // Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, 2013. С.55–58
12. Kozhukhova N.I., Zhernovskii I.V., Strokova V.V., Kalashnikova V.A. Influence of mechanical and chemoactivation processes on operational characteristics of geopolymer binder // Res J Appl Sci. 2.
13. Fernández-Jiménez A., Palomo A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements // Fuel. 2003. Vol. 82. № 18. P. 2259–2265(7).
14. Fernández-Jiménez A., de la Torre A.G., Palomo A., López-Olmo G., Alonso M.M., Aranda M.A.G. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part I: Potential ash reactivity // Fuel. 2006. № 85. P. 1960–1969.
15. Škvára F., Jílek T., Kopecký L. Geopolymer materials based on fly ash // Ceramics – Silikáty. 2005. № 49(3). P.195–204.
16. Bockris J., Tomlinson I.W., White I.L. Trans Faraday Soc., 1956. 52 pp.
17. ГОСТ Р 55064-2012. Натр едкий технический. Технические условия. М.:Стенда ргинформ. 2012. 48 с.
18. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // Journal of Applied Crystallography. 2004. № 37. P.743–749.
19. ГОСТ 25818-91. Золоуноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов. 1991. 14 с.
20. Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Старчук В.Н., Пашков И.А., Чиркова В.В. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях. К.: Вища школа, 1981. 224 с.

Информация об авторах

Кожухова Наталья Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов.

E-mail: kozhuhova.ni@bstu.ru; kozhuhovanata@yandex.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.

Соболев Константин Геннадьевич, PhD, кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой гражданского строительства и охраны окружающей среды, Школа инжиниринга и прикладных наук

E-mail: k.sobolev@gmail.com

Университет Висконсин-Милуоки, штат Висконсин.

Р.О. Вох 413, Милуоки, WI 53201, США.

Поступила в январе 2018 г.

© Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Соболев К.Г., 2018

N.I. Kozhukhova, I.V. Zhernovsky, K.G. Sobolev

EFFECT OF VARIATIONS IN VITREOUS PHASE OF LOW-CALCIUM ALUMINOSILICATES ON STRENGTH PROPERTIES OF GEOPOLYMER SYSTEMS

Prospective of development of update energy effective and environmentally friendly construction materials are attributed to design of binders based on natural and industrial aluminosilicates with using of athermal technologies of synthesis

For industrial raw based binders, the low-calcium (type F) fly ash is widely used as aluminosilicate component when production of geopolymers. At the same time perlite is promised natural for these binders.

The typical characteristic of this aluminosilicates is high content of vitreous phase (above 60 %), that is the main component for formation of geopolymeric substance. Thereby, strength properties of geopolymer binders depend on solubility degree of aluminosilicate precursors in alkali medium.

According to data of IR-spectroscopy the vitreous phase in this type of raw is nanostructured substance formed from silicate clusters with different polymerization degree.

Empirical relation between compressive strength (MPa) of geopolymer paste and SiO₂ – coherency of vitreous phase is (R²=0,8158) approximated adequate by following regression equation:

$$y = 559,5e^{-8,226x}$$

Thus, variety of phase and nano-sized heterogeneity of vitreous component in low-calcium aluminosilicates is dominant factor of monitoring of structure formation in geopolymer binders based on natural and industrial raw.

In this paper the analysis of reactivity of two types of X-ray amorphous phase – vitreous phase in fly ashes and nano-sized crystallinity in perlite was accomplished.

Keywords: low-calcium aluminosilicates, geopolymerization, degree of SiO₂-connectivity.

REFERENCES

1. Zyryanov V.V., Zyryanov D.V. Fly ash – industrial raw, 2009, Moscow, 320 pp.
2. Fernández-Jiménez A., Palomo A., Alkali activated fly ashes: properties and characteristics // Proc. of 11th Int. Cong. Chem. Cem. (ICCC) // G. Grieve, G. Owens (Eds.), Durban (South Africa), 2003, vol. 3, pp. 1322–1340.
3. Criado M., Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., Palomo A. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash // Cement and Concrete Research, 2007, no. 37, pp. 671–679.
4. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties // Colloids Surf, 2005, no. № A 269, pp. 47–58.
5. Nuruddin M.F., Qazi S.A., Kusbiantoro A., Shafid N. Utilization of waste materials in geopolymeric concrete // Construction materials, 2011, vol. 164, Issue CM6, pp. 315–326
6. Criado M., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. no. 106. P. 180–191.
7. Shekhovtsova J., Kearsley P.E. Using South African fly ashes as a component of alkali-activated binder / UKIERI Concrete Congress-Innovations in Concrete Construction // University of Pretoria, South Africa, pp. 789–798.
8. Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T. Alkali-activated fly ashes A cement for the future. Cement and Concrete Research, 1999, no. 29, pp. 1323–132.
9. Kozhukhova N.I., Zhernovsky I.V., Fomina E.V. Phase formation in geopolymer systems based

on fly ash from Apatite power plants // *Stroitel'nye Materialy*, 2015, no. 12, pp.85–88.

10. Kozhukhova N.I., Zhernovski I.V., Osadchaya M.S., Strokova V.V., Chizhov R.V. Man-Made Materials for Geo-Polymer Binders // *Research Journal of Applied Sciences*, 2014, no. 9 (12), pp. 1034–1039

11. Kalashnikova V.A., Zhernovsky I.V., Kozhukhova N.I. Characteristics of geopolymer binders based on industrial aluminosilicate raw materials / *Proceedings «Source- and energy effective technologies in regional construction complex» // Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov*, 2013, pp. 55–58

12. Kozhukhova N.I., Zhernovsky I.V., Strokova V.V., Kalashnikova V.A. Influence of mechanical and chemoactivation processes on operational characteristics of geopolymer binder // *Res J Appl Sci*, 2015, no. 10(10), pp. 620–623

13. Fernández-Jiménez A., Palomo A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements // *Fuel*, 2003, vol. 82, no. 18, pp. 2259–2265(7).

14. Fernández-Jiménez A., de la Torre A.G., Palomo A., López-Olmo G., Alonso M.M., Aranda M.A.G. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part I: Potential ash reactivity // *Fuel*, 2006, no. 85, pp. 1960–1969.

15. Škvára F., Jílek T., Kopecký L. Geopolymer materials based on fly ash // *Ceramics – Silikáty*, 2005, no. 49(3), pp. 195–204.

16. Bockris J., Tomlinson I.W., White I.L. *Trans Faraday Soc.*, 1956. 52 pp.

17. Russia Standard 55064-2012. Sodium hydroxide for industrial use. Specifications. Moscow: Standardinform, 2012. 48 pp.

18. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // *Journal of Applied Crystallography*, 2004, no. 37, pp. 743–749.

19. Russian Standard 25818-91. Thermal plant fly-ashes for concretes. Specifications. Moscow: IPK Standard Publishing House. 1991. 14 pp.

20. Glukhovskiy V.D., Krivenko P.V., Starchuk V.N., Pashkov I.A., Chirkova V.V. *Slag Alkaline Concretes Made with Fine Aggregates*, 1981, Kiev. 224 pp.

Information about the authors

Natalia I. Kozhukhova, PhD, Assistant professor

E-mail: kozhuhova.ni@bstu.ru; kozhuhovanata@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov.

Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46

Igor V. Zhernovsky, PhD, Professor.

E-mail: zhernovsky.igor@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov.

Russia, 308012, Belgorod, Kostukov St., 46

Konstantin G. Sobolev, PhD, Professor.

E-mail: k.sobolev@gmail.com

University of Wisconsin-Milwaukee.

P.O. Box 413, Milwaukee, WI 53201, USA.

Received in January 2018