

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА
BUILDING AND ARCHITECTURE

УДК 691.335

DOI: 10.21822/2073-6185-2021-48-3-106-116

Оригинальная статья / Original Paper

Промышленный опыт внедрения бесклинкерных вяжущих щелочной активации

^{1,2} М.Ш. Саламанова, ¹З.Х. Исмаилова

¹Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова, 364051, Россия, г. Грозный, пр. Исаева, 100

²Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, 364051, Россия, г. Грозный, Старопромысловское шоссе, 21

Резюме. Цель. Вопросы, связанные с поиском новых менее энерго- и материалоемких вяжущих, давно стоят на повестке многих мировых экологических форумов, так как карбонатная технология портландцемента влечет за собой загрязнение окружающей атмосферы и среды обитания, да и цена на этот продукт неоправданно растет. На наш взгляд, щелочные цементы могли бы внести свою лепту в развитие строительной индустрии. В рамках настоящей работы получены результаты проведенных исследований, подтверждающие эффективность развития бесклинкерной технологии получения вяжущих щелочного затворения и композитов на их основе с использованием алюмосиликатных добавок, как природного, так и техногенного происхождения. **Метод.** Методы электронной микроскопии и дифференциально-термического анализа позволяют изучить природу компонентов и процессы формирования структуры цементного камня. Отходы цементной промышленности обладают соответствующим гранулометрическим и химическим составами. Алюмосиликатная минералогия исследуемых порошков подтверждает их соответствие готовой сырьевой смеси портландцементного клинкера, что является ключевым моментом возможности их эффективного использования. **Результат.** Проведенные дифференциально-термические анализы подтвердили присутствие следующих фаз в составе цементного камня на вяжущих связках «цементная пыль – щелочной активатор» цеолитовых, кальцита, слюды типа мусковит, монтриллонита, оксид магния, сульфоалюминатов кальция, структуры этtringита, гидрохлоралюмината кальция, гидросиликатов кальция, гидрида силиката кальция. **Вывод.** Полученные закономерности процессов формирования структуры вяжущей связки «отходы цементной промышленности – Na_2SiO_3 » позволяют трансформировать данные разработки для создания прочных и долговечных искусственных строительных композитов, конкурирующих с бетонами на портландцементе.

Ключевые слова: бесклинкерные цементы, минеральные добавки, щелочной раствор, аспирационная пыль, вулканический туф, геополимеры, вяжущая связка

Для цитирования: М.Ш. Саламанова., З.Х. Исмаилова. Промышленный опыт внедрения бесклинкерных вяжущих щелочной активации. Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2021; 48(3): 106-116. DOI:10.21822/2073-6185-2021-48-3-106-116

Industrial experience in the implementation of clinker-free binders of alkaline activation

^{1,2} M.Sh. Salamanova, ¹Z.Kh. Ismailova

¹Grozny State Oil Technical University named after acad. M.D. Millionshchikov, 100 Kh. Isaev Ave., Grozny, 364051, Russia

² Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, 21 Staropromyslovskoe highway, Grozny 364051, Russia

Abstract. Objective. Issues related to the search for new, less energy- and material-intensive binders have long been on the agenda of many world environmental forums, since the carbonate technology of Portland cement entails pollution of the surrounding atmosphere and habitat, and the price of this product is unjustifiably growing. In our opinion, alkaline cements could contribute to the construction industry. Within the framework of this work, research results have been obtained that confirm the effectiveness of the development of a clinker-free technology for producing alkaline-mixed binders and composites based on them using aluminosilicate additives, both natural and technogenic origin. **Method.** The methods of electron microscopy and differential thermal analysis make it possible to study the nature of the components and the processes of formation of the structure of the cement stone. Waste from the cement industry has the appropriate granulometric and chemical composition, the aluminosilicate mineralogy of the studied powders confirms their compliance with the ready-made raw mix of Portland cement clinker, which is the key to the possibility of their effective use. **Result.** The carried out differential thermal analyzes confirmed the presence of the following phases in the composition of cement stone on binding bonds "cement dust - alkaline activator" of zeolite, calcite, mica type muscovite, montrillonite, magnesium oxide, calcium sulfoaluminates, ettringite structure, calcium hydrochloraluminum, calcium hydrosilicate, calcium hydrosilicate calcium. **Conclusion.** The obtained regularities of the processes of formation of the structure of the cement binder "waste of the cement industry - Na_2SiO_3 ", will transform these developments to create strong and durable artificial building composites competing with concretes on Portland cement.

Key words: clinker-free cements, mineral additives, alkaline solution, aspiration dust, volcanic tuff, geopolymers, binder

For citation: M.Sh. Salamanova, Z.Kh. Ismailova. Industrial experience in the implementation of clinker-free binders of alkaline activation. Herald of Daghestan State Technical University. Technical Sciences. 2021; 48(3):106-116. (In Russ.) DOI:10.21822/2073-6185-2021-48-3-106-116

Введение. Вопросы, связанные с поиском новых менее энерго- и материалоемких вяжущих, давно стоят на повестке многих мировых экологических форумов, так как карбонатная технология портландцемента влечет за собой загрязнение окружающей атмосферы и среды обитания, да и цена на этот продукт неоправданно растет. На наш взгляд, щелочные цементы могли бы внести свою лепту в развитие строительной индустрии, хотя вряд ли можно утверждать, что это новые вяжущие вещества, правильней сказать, «хорошо забытые старые», с многовековой историей, да и в настоящее время широко используются в таких передовых странах мира, как Япония, Сингапур, Нидерланды, Италия, Германия и др. Производители щелочных цементов в приоритете преследуют минимизацию эмиссии парниковых газов, серы, диоксинов и пыли в атмосферу, и все это благодаря отказу от высокотемпературного обжига. К тому же, композиты на щелочных цементах отличаются высокой прочностью и химической стойкостью, сопротивлением проникновения хлоридов, короткими сроками схватывания, низкой экзотермией при гидратации, хорошими технологическими показателями и др. [1 – 9, 15, 21]. Эффективность данной технологии несомненна и положительный мировой опыт этому подтверждение, но в нашей стране щелочные цементы не нашли широкого применения и связано это в большей мере с отсутствием финансирования, ведь необходимы достаточно серьезные вложения, как в опытное производство, так и в науку; еще одна причина – слабая информативность проектов.

На протяжении многих лет делегации различных компаний наблюдают за жилым 20 этажным домом в городе Липецке, построенном в 1987 году (рис. 1) из монолитного шлакощелочного бетона. Жилое здание, как мы видим на фотографии, сохраняет свою долговечность, несущую способность и надежность даже через 34 года эксплуатации, что

заставляет задуматься о помощи, оказанной производителями окружающей среде, ведь дом построен полностью из отходов различных производств, без дорогого и ресурсоемкого портландцемента.



Рис 1. Жилой дом из шлакощелочного бетона г. Липецк
Fig 1. Residential building from slag-alkaline concrete Lipetsk

В качестве вяжущего использовался тонкоизмельченный доменный гранулированный шлак, после смешивания с крупным и мелким заполнителями (отвальные шлаки) смесь активировалась щелочным раствором из отходов производства каустической соды. Конечно же, это не единственный пример внедрения щелочных цементов, шлакощелочные бетоны хорошо себя проявили при работе в условиях воздействия различных видов агрессии. Мониторинг состояния композитов свидетельствуют [10 – 28], что с течением времени наблюдается прирост прочности на 12-21%, несмотря на действие климатических и атмосферных реагентов, агрессивных сред, динамических и статических нагрузок. Следовательно, утилизируя огромный объем отходов данная, технология станет находкой, как для металлургических комбинатов, так и для предприятий строительной индустрии, тем самым актуальные проблемы экологических «сбоев» земной цивилизации частично, но будут решены.

Постановка задачи. Именно ресурсо- и энергосберегающие принципы в направлении бесклинкерных цементов привлекли наше внимание, но получение шлакощелочных вяжущих сопровождалось необоснованными расходами на транспортировку отходов черной металлургии, на тонкое измельчение шлаков, и все это в комплексе усложняло промышленную апробацию разработок. Но известно, что доменные гранулированные шлаки отечественных металлургических комбинатов отличаются оксидным составом схожим с портландцементным клинкером, поэтому для получения щелочных цементов был исследован обширный диапазон алюмосиликатных и кремнеземистых минеральных добавок, как природного, так и техногенного происхождения, но местного уровня.

Методы исследования. Для более полного представления и выделения щелочной компоненты гидравлических вяжущих П.В. Кривенко предложил следующую классификацию, приведенную в табл.1.

Таблица 1. Классификация гидравлических вяжущих веществ [4]
Table 1. Classification of hydraulic binders [4]

Тип цемента Cement type	ПЦ	Щелочной ПЦ	ШЩЦ	ЗЩЦ	ГЩЦ
Исходная твердая фаза The original solid phase	клинкер clinker	клинкер + R ₂ O clinker	доменный шлак + R ₂ O	зола + R ₂ O	алюмосиликат + R ₂ O
Содержание R ₂ O Content	≤ 0,6%	1 – 5 %	2 – 8 %	5 – 10 %	10 – 20 %
Продукты гидратации Products hydration	0% R ₂ O – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ – H ₂ O 100% →				
	100% CaO – SiO ₂ – H ₂ O ← 0%				

Примечание: ПЦ – портландцемент; ШЩЦ – шлакощелочной цемент; ЗЩЦ – золощелочной цемент; ГЩЦ – геопалимерный цемент; R₂O – Na₂O; K₂O; Li₂O.

Note: PC - Portland cement; ШЩЦ - slag-alkaline cement; ZSChTS - ash-alkali cement; HPC - geopolymer cement; R₂O – Na₂O; K₂O; Li₂O.

Представленные характеристики гидравлических цементов показывают, что исходная твердая фаза и количественное содержание щелочной компоненты играют решающую роль в процессе структурообразования цементного камня и образовании продуктов гидратации.

В геополимерных вяжущих необходимо учитывать такой критерий, как способность твердой фазы к диспергации и конденсации в щелочной среде, с формированием трехмерных сетчатых решеток из тетраэдров AlO_4 и SiO_4 (рис. 2). В результате геосинтеза образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, гель кремниевой кислоты, щелочные и щелочно-щелочноземельные гидроалюмосиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты, то есть все перечисленные соединения являются труднорастворимыми и гарантируют заявленные свойства цементного камня.

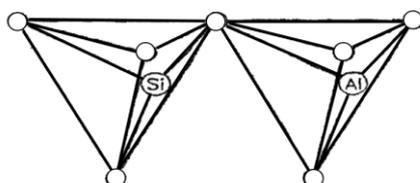


Рис. 2. Структура геополимеров в виде тетраэдров AlO_4 и SiO_4 [5]
Fig. 2. The structure of geopolymers in the form of tetrahedrons AlO_4 и SiO_4 [5]

Для получения вяжущих щелочного затворения категории геополимеры и подтверждения приведенных научных гипотез, были исследованы следующие материалы: клинкерная и аспирационная пыль, вулканический туф, термообработанная при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ опока, щелочной раствор метасиликата натрия ($n = 2,4$; $\rho = 1,42\text{ г/см}^3$).

Обсуждение результатов. Исследование энергодисперсионного микроанализа предварительно подготовленных порошков проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV с системой INSA Energy и системой анализа текстуры и структуры HKL готового образца, представленного на рис.3.

Результаты энергодисперсионного микроанализа показали, что все исследуемые минеральные материалы обладают соответствующим оксидным составом, способствующим геосинтезу гидроалюмосиликатов щелочной и щелочноземельной природы. Минеральная добавка вулканического туфа более дисперсная и содержит аморфную субстанцию, что позволяет создавать более плотную структуру цементного камня и дополнительную порцию новообразований.

Порошок из термообработанной при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ опоки оказался экономически неперспективным в вяжущей связке, учитывая тепловую активацию и тонкое измельчение, и то, что результаты приблизительно такие же, как в композициях из техногенного сырья. Отходы цементной промышленности в виде аспирационной и клинкерной пыли – продукты теплового воздействия портландцементной сырьевой смеси, и являются ценным и полноценным сырьем, но на производстве их не возвращают повторно в технологический процесс, а извлекая из пылесадительных камер, избавляются вывозом за территории предприятия, и это опять же нанося вред экосистемам. Поэтому при моделировании составов бесклинкерных композиций большее внимание уделялось именно на техногенное сырье, не требующее дополнительной технологической обработки.

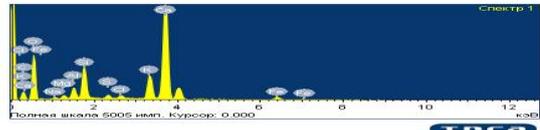
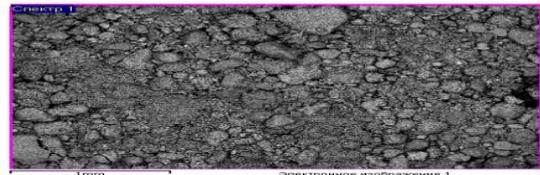
После многочисленных подборов и исследований была получена наиболее рациональная рецептура вяжущей связки «аспираторная пыль – клинкерная пыль – вулканический туф – $Na_2O \cdot SiO_2$ »:

– аспирационная пыль, $S_{уд} = 280\text{ м}^2/\text{кг}$	65%
– вулканический туф, $S_{уд} = 620\text{ м}^2/\text{кг}$	10%
– клинкерная пыль, $S_{уд} = 210\text{ м}^2/\text{кг}$	5%
– метасиликат натрия $Na_2O \cdot SiO_2$, $n = 2,4$; $\rho = 1,42\text{ г/см}^3$	20%

А-1 аспирационная пыль

Элемент	Весовой %	
C	10.45	
O	48.32	
Na	0.43	Na ₂ O 0.38
Mg	0.73	MgO 1.21
Al	1.83	Al ₂ O ₃ 3.46
Si	3.10	SiO ₂ 10.91
S	0.62	SO ₃ 1.55
Cl	0.59	
K	3.56	K ₂ O 6.70
Ca	26.48	CaO 37.05
Fe	1.70	Fe ₂ O ₃ 2.43

Комментарий:

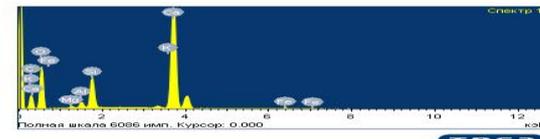


a)

М-2 мергель обжиг

Элемент	Весовой %	
C	16.66	
O	47.19	
Mg	0.26	MgO 0.43
Al	1.01	Al ₂ O ₃ 1.91
Si	5.01	SiO ₂ 10.72
K	0.43	K ₂ O 0.52
Ca	28.96	CaO 40.52
Fe	0.48	Fe ₂ O ₃ 0.69

Комментарий:

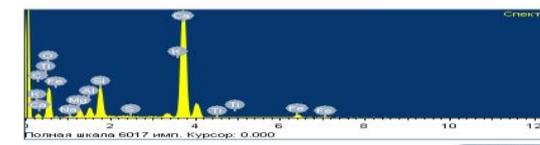
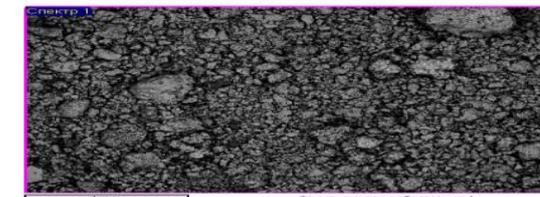


б)

К-1 клинкерная пыль

Элемент	Весовой %	
C	3.19	
O	44.79	
Na	0.23	Na ₂ O 0.31
Mg	1.86	MgO 3.08
Al	2.05	Al ₂ O ₃ 3.87
Si	6.21	SiO ₂ 13.28
S	0.14	SO ₃ 0.35
K	1.02	K ₂ O 1.23
Ca	37.51	CaO 52.48
Ti	0.16	TiO ₂ 0.27
Fe	2.83	Fe ₂ O ₃ 4.03

Комментарий:

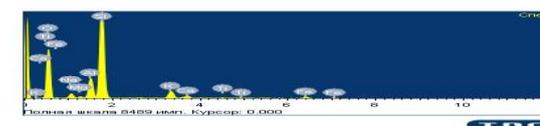
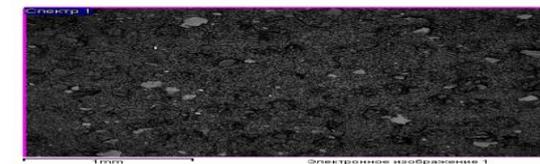


в)

В-1 вулканический туф

Элемент	Весовой %	
O	31.84	
Na	2.64	Na ₂ O 3.56
Mg	0.43	MgO 0.71
Al	6.68	Al ₂ O ₃ 12.63
Si	31.04	SiO ₂ 66.39
K	3.91	K ₂ O 4.71
Ca	1.09	CaO 1.52
Ti	0.29	TiO ₂ 0.48
Fe	2.08	Fe ₂ O ₃ 2.97

Комментарий:



г)

Рис. 3. Энергодисперсионный микроанализ аспирационной пыли (а), термоактивированного мергеля (б), клинкерной пыли (в), вулканического туфа (с)
 Fig. 3. Energy dispersive microanalysis of aspiration dust (a), thermally activated marl (b), clinker dust (c), volcanic tuff (c)

Анализ образца цементного камня исследуемой вяжущей связки проводили методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на приборе Q - дериватограф - 1500 °С в следующем режиме: нагревали до 900 °С, со скоростью 10 °С, масса навески составляла 8,3 мг.

На ДТА кривой (рис.4) образование указанных соединений подтверждается: 80 – 200 °С – интенсивная потеря массы с поглощением тепла, доля потери массы самая наибольшая из 4-х образцов, $\Delta m \approx 30 - 35\%$, $m_{ax} - 130$ °С.

При температурах 220 – 470 °С наблюдается равномерная потеря массы, при 330 °С наблюдается эндотермический эффект.

Начиная с 470 °С идет более интенсивная потеря массы, при 580 – 590 °С есть небольшой эндозффект. Начиная с 740 – 860 °С – идет очень интенсивная потеря массы $\Delta m \approx 30\%$ с поглощением тепла, $m_{ax} - 840$ °С.

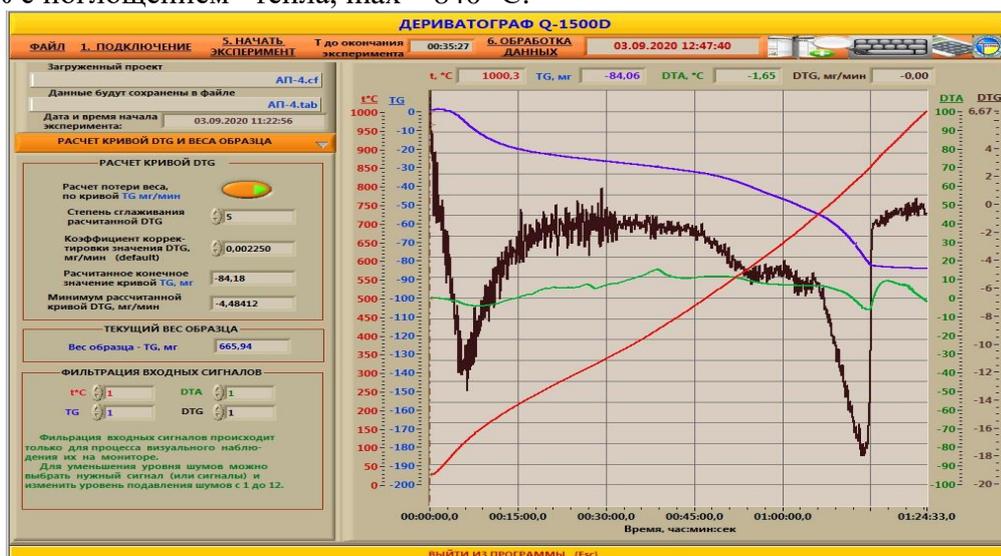


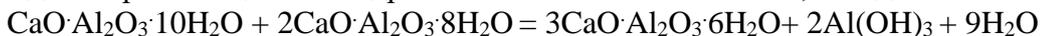
Рис. 4. ДТА продуктов гидратации цементного камня на вяжущей связке «аспирационная пыль – клинкерная пыль – вулканический туф – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ »
Fig. 4. DTA of hydration products of cement stone on a binding bond "aspiration dust - clinker dust - volcanic tuff - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ "

Наличие сульфоалюмината кальция подтверждается пиком, характерным для гидратации при температуре 250 °С и пиком при 580 °С, характерным для гидратации с выделением $\text{Al}(\text{OH})_3$. Вероятней всего, «войлочные» агрегаты по данным микроструктурного анализа соответствуют $\text{Al}(\text{OH})_3$. Также продуктом гидратации могут являться гидроалюминаты кальция сложного состава.

Эндоэффекты при температуре 262 °С соответствуют гидратации гидроалюмината кальция состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Данный гидроалюминат очень неустойчив. Поэтому процесс гидратации сопровождается переходом в восьмиводный гидроалюминат, который имеет гексагональную кристаллическую решетку и гидроксид алюминия.



Если в системе находятся одновременно десятиводный и восьми водный гидроалюминат кальция, то при повышенных температурах 150 °С происходит переход в шестиводный трехкальциевый гидроалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, с выделением $2\text{Al}(\text{OH})_3$:



При этом происходит изменение структуры из гексагональной кубической структуры в кубическую. В результате чего возникают сильные внутренние напряжения. Они нарушают структуру материала, вызывают образование микро- и макротрещин, уменьшают прочность. Эндоэффекты при температуре 358, 535 °С указывают на наличие гидроалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при данной температуре происходит дальнейшая гидратация $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Также при этой температуре возможно

разложение гидроксида кальция, которая содержится в образце, либо образована в результате активации раствором метасиликата натрия.

Эндоэффект 490 °С. Наложение двух пиков – один из них дегидратация характерная для сульфата алюмината кальция и второй эндоэффект дегидратация гидрохлоралюмината кальция. Эндоэффект 530 °С также характерен для гидрохлоралюмината кальция.

При температуре 640 °С эндоэффект характерен для карбоната магния и может свидетельствовать о наличии глинистых минералов групп каолинита. Также в температурном интервале 600 – 750 °С происходит потеря конституционной воды.

Как уже говорилось ранее, эндотермические эффекты при температуре 450 и 650 °С отвечают дегидратации глинистых минералов мусковита и монтриллонита. Эндоэффект 750 °С - полная дегидратация гидроалюмината кальция.

Нет пика при 800 °С, характерного для сульфата алюмината кальция высокоаморфной фазы, что говорит о том, что содержится мало аморфной безводной фазы и пики характерны для высокосульфатной формы. По термогравиметрическим кривым можно рассчитать содержание конституционной и адсорбционной воды в образце. Температурный интервал удаления адсорбционной воды 60 – 200 °С.

Определим потерю массы в данном интервале температур. Общая потеря массы составляет 14,94 % в интервале температур 30 – 900 °С. Потеря массы в температурном интервале 60 – 200 °С составляет 3,4 %. Рассчитаем содержание адсорбционной воды.

$$X = \frac{3,4 * 100}{14,94} = 22,76\%$$

Таким образом содержание адсорбционной воды находится в пределах 21 – 23%. Так как погрешность данного метода около 1%.

Потеря конституционной воды происходит при температуре 650 – 750 °С. Потеря массы в данном температурном интервале составляет 6,5 %. Теперь рассчитаем содержание конституционной воды.

$$X = \frac{6,5 * 100}{14,94} = 43,51\%$$

Таким образом, потеря конституционной воды составляет 42 – 44%.

Исследование цементного камня на портативном рентгенофлуоресцентном анализаторе MetЭксперт по измерению массовой доли химических элементов в веществах в твердом состоянии, представлено на рис. 5 и в табл. 2. Результаты исследования подтвердили присутствие в цементном камне гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

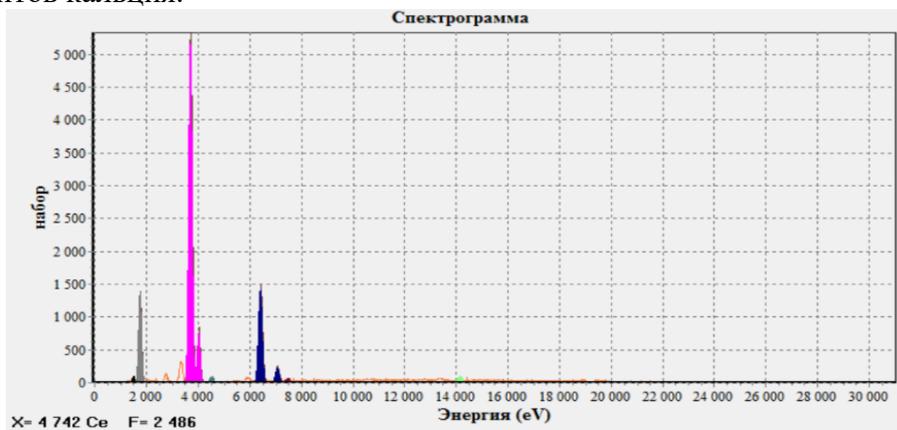


Рис. 5. Спектрограмма цементного камня на вяжущей связке «аспирационная пыль – клинкерная пыль – вулканический туф – Na₂O·SiO₂»

Fig. 5. Spectrogram of cement stone on a binder "aspiration dust - clinker dust - volcanic tuff - Na₂O · SiO₂"

Таблица 2. Элементный состав цементного камня
Table 2. Elemental composition of cement stone

Элементы	Содержание, %
Al	7,18
Si	39,50
Ca	46,68
Ti	0,80
Fe	5,39
Na	0,17
Sr	0,25

Вывод. Проведенные дифференциально-термические и рентгенофлуоресцентный анализы подтвердили присутствие следующих фаз в составе цементного камня на геополлимерных вяжущих связках «цементная пыль – вулканический туф – щелочной активатор» цеолитовых, кальцита, слюды типа мусковит, монтриллонита, оксид магния, сульфоалюминатов кальция, структуры этtringита, гидрохлоралюмината кальция, гидросиликатов кальция, гидрида силиката кальция.

Обнаруженные фазы в образцах цементного камня относятся к труднорастворимым и прочным соединениям.

Эффективность применения отходов цементной промышленности для получения строительных композитов на геополлимерных вяжущих щелочного затворения не вызывает сомнений. К тому необходимо отметить, что аспирационная и клинкерная пыль используется в естественном без механического вмешательства виде, что позволит снизить себестоимость предлагаемого продукта и расширить область применения. Регулируя количественное соотношение и общую поверхность этих компонентов, введением в систему тонкодисперсных добавок алюмосиликатной природы, можно получать качественный долговечный материал с новым уровнем технологических и эксплуатационных характеристик.

Библиографический список:

1. Lopez F.J. Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation / F.J. Lopez, S. Sugita, M. Tagaya, T. Kobayashi // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2014. – № 2. – P. 16 – 27.
2. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш., Нахаев М.Р. Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии // Строительные материалы. – 2020.– № 1-2.– С.73-77.
3. Chen L., Wang Z., Wang Y. and Feng J. Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin - Based Geopolymer // Materials – 2016. –Vol. 9. – P. 767.
4. Krivenko, P. Influence of alkali activation on the structure formation and properties of blastfurnace cement / P. Krivenko, O. Petropavlovskii, M. Mokhort, V. Puchkar // Proceed. 3rd International Symposium "Non-traditional cement&concrete" (Brno). - 2008. - P.400-409.
5. Рахимова, Н.Р. Прочность камня композиционных шлакощелочных вяжущих с цеолитсодержащими добавками / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // ИзвестияКазГАСУ. - 2008. -№2(10). - С. 131-134.
6. Саламанова М.Ш., Алиев С.А., Муртазаева Р.С-А. Структура и свойства вяжущих щелочной активации с использованием цементной пыли // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2019. – № 2 (Т.46). – С.148-158.
7. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш. Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы // Приволжский научный журнал. – 2018. – №2 (Т.46). – С. 65 –70.
8. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Alashanov A., Ismailova Z. Features of Production of Fine Concretes Based on Clinkerless Binders of Alkaline Mixing (Особенности получения мелкозернистых бетонов на основе бесклинкерных вяжущих щелочного затворения) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019) Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, 23–27 September 2019, Belgorod: 2019. – pp.385-388.
9. Zhang Z., Provis J.L., Zou J., Reid A., Wang Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture // Cement and Concrete Research – 2016. – P.163 – 173.
10. Рахимова Н.Р. Состояние и перспективные направления развития исследований и производства композиционных шлакощелочных вяжущих, растворов и бетонов // Строительные материалы. – 2008. – №9. – С.77 – 80.

11. Hardjito, D. On the development of fly ash-based geopolymer concrete / D. Hardjito, S. Wallah, D. Sumajouw, B. Rangan // ACJ Materials Journal. – 2004. – vol.101.– pp. 467– 472.
12. Davidovitz, J. Geopolymer. Chemistry and applications. Saint-Quentin: Institute Geopolymer. – 2008. – 592 pp.
13. Fadhil Nuruddin M. Effect of Superplasticizer and NaOH molarity on workability, compressive strength and Microstructure Properties of Self- Compacting Geopolymer Concrete / M. Fadhil Nuruddin, S. Demie, M. Fareed Ahmed, Nasir Shafiq. // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2011. – № 75. – P.908 – 914.
14. Рахимова Н.Р. Композиционные шлакощелочные вяжущие с минеральными добавками различного типа активности / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Вестник Волжского регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. – 2013. – № 16. – С. 204 – 216.
15. Villa C., Pecina E.T., Torres R., Gomez L. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite // Construction and Building Materials. – 2010. Vol. 24. – P. 2084 – 2090.
16. 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. – Т. 216. – С. 102 –107.
17. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Mintsaeв M.Sh., Bisultanov R.G Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging (Мелкозернистые бетоны на основе вяжущих щелочной активации) Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. – P.500 – 503.
18. Bataev D.K-S., S- A. Yu. Murtazayev, Salamanova M.Sh., Viskhanov S.S. Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali-Activated Clinker-Free Binders (Использование цементной пыли в производстве бесклинкерных вяжущих щелочной активации) / Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. – P. 457 – 460.
19. Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. Механизм отверждения боратных солевых растворов шлакощелочными вяжущими // Цемент и его применение. – 2016. – № 3. – С. 96 – 99.
20. Ушеров-Маршак А.В., Першина Л.А., Циак М. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками. Ч. 1 // Цемент. 2002. № 6. С. 6–9
21. Dombrowski K., Buchwald A., Weil The Influence of Calcium Content on the Structure and Thermal Performance of Fly Ash Based Geopolymers // Journal of Materials Science. – Vol. 42. – №. 9. – 2007. – P. 3033 – 3043.
22. Pawlasova S., Skvara F. High-Temperature Properties of Geopolymer Materials // Akali Activated Materials. – 2008. – P. 523 – 525.
23. Khater H.M. Effect of firing temperatures on alkali activated Geopolymer mortar doped with MWCNT // Advances in Nano Research. – 2015. – Vol. 3. – №. 4. – P.225 – 242.
24. Khater H.M., El Nagar A.M., Ezzat M. Optimization of Alkali Activated Grog/Ceramic Wastes Geopolymer Bricks // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2016. – Vol. 5. – Issue 1. – P. 37– 46.
25. Nagajothi S., Elavenil S. Strength assessment of geopolymer concrete using M-sand // Int. J. Chem. Sci. – 2016. – № 14(S1). – P. 115 – 126.
26. Саламанова М.Ш., Нахаев М.Р., Исмаилова З.Х. Закономерности протекания процессов формирования структуры и прочности бесклинкерного вяжущего щелочной активации //Международный научно-исследовательский журнал «Строительные материалы и изделия». – 2020. – Т.3. – №1. – С. 21-29.
27. Murtazayev S-A. Yu., Salamanova M.Sh., Ismailova Z. Kh., Ibragimov S. Kh. Wastes recycling in the construction (Повторное использование отходов промышленности в строительстве) // ETSaP-2019 «Углеродороды и минералы: извлечение, транспортировка, хранение и обработка» в серии IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. -V.663. -№1. – P.1-7.
28. Nesvetaev G., Koryanova Y., Zhilnikova T. On effect of superplasticizers and mineral additives on shrinkage of hardened cement paste and concrete //В сборнике: МАТЕС Web of Conferences 27. Сер. "27th R-S-P Seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (27RSP), TFOCE 2018" 2018. С. 04018.

References:

1. Lopez F.J. Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation / F.J. Lopez, S. Sugita, M. Tagaya, T. Kobayashi. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2014; 2: 16 – 27.
2. Murtazaev S.-A.Yu., Salamanova M.Sh., Nahaev M.R. Possible ways of alternative solutions to problems in the cement industry. *Stroitel'nye materialy [Stroitelnye materialy]*. 2020;1-2:73-77. (In Russ)

3. Chen L., Wang Z., Wang Y. and Feng J. Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin - Based Geopolymer. *Materials*. 2016; 9: 767.
4. Krivenko, P. Influence of alkali activation on the structure formation and properties of blastfurnace cement / P. Krivenko, O. Petropavlovskii, M. Mokhort, V. Puchkar // *Proceed. 3rd International Symposium "Non-traditional cement&concrete"* (Brno). 2008;400-409.
5. Rakhimova, N.R. Stone strength of composite slag-alkali binders with zeolite-containing additives / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov // *Izvestiya KazGASU*. 2008; 2 (10): 131-134. (In Russ)
6. Salamanova M.Sh., Aliev S.A., Murtazaeva R.S.-A. Structure and properties of alkaline activation binders using cement dust [*Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Tekhnicheskkiye nauki*] *Herald of Daghestan State Technical University. Technical Sciences*. 2019;. 46(2): 148-158. (In Russ)
7. Murtazaev S.-A.Yu., Salamanova M.Sh. Prospects for the use of thermally activated raw materials of aluminosilicate nature. *Privolzhsky scientific journal*. 2018; 46(2): 65–70. (In Russ)
8. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Alashanov A., Ismailova Z. Features of Production of Fine Concretes Based on Clinkerless Binders of Alkaline Mixing (Особенности получения мелкозернистых бетонов на основе бесклинкерных вяжущих щелочного затворения) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM 2019) V. G. Shukhov Belgorod State Technological University, 23–27 September 2019, Belgorod: 2019;385-388. (In Russ)
9. Zhang Z., Provis J.L., Zou J., Reid A., Wang Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture . *Cement and Concrete Research*. 2016;163 – 173.
10. Rakhimova H.P. State and promising directions of development of research and production of composite slag-alkali binders, solutions and concretes. [Stroitel'nye materialy] *Construction Materials*. 2008; 9:77 - 80. (In Russ)
11. Hardjito, D. On the development of fly ash-based geopolymer concrete / D. Hardjito, S. Wallah, D. Sumajouw, B. Rangan. *ACJ Materials Journal*. 2004;101:467– 472.
12. Davidovitz, J. Geopolymer. Chemistry and applications. Saint-Quentin: Institute Geopolymer. 2008; 592.
13. Fadhil Nuruddin M. Effect of Superplasticizer and NaOH molarity on workability, compressive strength and Microstructure Properties of Self- Compacting Geopolymer Concrete / M. Fadhil Nuruddin, S. Demie, M. Fareed Ahmed, Nasir Shafiq. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2011; 75: 908 – 914.
14. Rakhimova N.R. Composite slag-alkali binders with mineral additives of various types of activity / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov. *Bulletin of the Volga Regional Branch of the Russian Academy of Architecture and Construction Sciences*. 2013; 16: 204 - 216. (In Russ)
15. Villa C., Pecina E.T., Torres R., Gomez L. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials*. 2010; 24: 2084 – 2090.
16. 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; 216: 102 –107.
17. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Mintsaeв M.Sh., Bisultanov R.G Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging (Мелкозернистые бетоны на основе вяжущих щелочной активации) *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019;1:500 – 503.
18. Bataev D.K-S., S- A. Yu. Murtazayev, Salamanova M.Sh., Viskhanov S.S. Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali-Activated Clinker-Free Binders (Использование цементной пыли в производстве бесклинкерных вяжущих щелочной активации) / *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019; 1: 457 – 460.
19. Rakhimov M.M., Khabibullina N.R., Rakhimov R.Z. The mechanism of curing borate salt solutions with slag-alkali binders. *Cement and its application*. 2016; 3: 96 - 99.
20. Usharov-Marshak AV, Pershina LA, Tsiak M. Compatibility of cements with chemical and mineral additives. Part 1 *Cement and its application*. 2002; 6: 6–9
21. Dombrowski K., Buchwald A., Weil The Influence of Calcium Content on the Structure and Thermal Performance of Fly Ash Based Geopolymers . *Journal of Materials Science*. 2007; 42(9): 3033 – 3043.
22. Pawlasova S., Skvara F. High-Temperature Properties of Geopolymer Materials // *Alkali Activated Materials*. 2008; 523 – 525.
23. Khater H.M. Effect of firing temperatures on alkali activated Geopolymer mortar doped with MWCNT // *Advances in Nano Research*. 2015; 3(4):225 – 242.

24. Khater H.M., El Nagar A.M., Ezzat M. Optimization of Alkali Activated Grog/Ceramic Wastes Geopolymer Bricks. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2016; 5(1): 37– 46.
25. Nagajothi S., Elavenil S. Strength assessment of geopolymer concrete using M-sand. *Int. J. Chem. Sci.* 2016; 14(S1): 115 – 126.
26. Salamanova M.Sh., Nakhaev M.R., Ismailova Z.Kh. Regularities of the processes of formation of the structure and strength of the linker-free binder with alkaline activation. *International research journal "Building materials and products"*. 2020; 3(1): 21-29. (In Russ)
27. Murtazayev S-A. Yu., Salamanova M.Sh., Ismailova Z. Kh., Ibragimov S. Kh. Wastes recycling in the construction. *ETSaP-2019 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;663(1):1-7.
28. Nesvetaev G., Koryanova Y., Zhilnikova T. On effect of superplasticizers and mineral additives on shrinkage of hardened cement paste and concrete. *MATEC Web of Conferences 27. Ser. "27th R-S-P Seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (27RSP), TFoCE 2018"* 2018; 04018.

Сведения об авторах:

Саламанова Мадина Шахидовна, кандидат технических наук, доцент, институт строительства, архитектуры и дизайна, кафедра технологии строительного производства, e-mail: madina_salamanova@mail.ru ORCID 0000-0002-1293-7090

Исмаилова Зулихан Хасановна, кандидат технических наук, доцент, институт строительства, архитектуры и дизайна, кафедра технологии строительного производства, e-mail: ismailova-z-h@mail.ru

Information about authors:

Madina Sh. Salamanova, Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Institute of Construction, Architecture and Design, Department of Construction Production Technology, e-mail: madina_salamanova@mail.ru

Zulikhan Kh. Ismailova, Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof., Institute of Construction, Architecture and Design, Department of Construction Production Technology, e-mail: ismailova-z-h@mail.ru

Конфликт интересов/Conflict of interest.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов/The authors declare no conflict of interest.

Поступила в редакцию/ Received 13.07.2021.

Одобрена после рецензирования /Revised 08.2021.

Принята в печать /Accepted for publication 20.08.2021.