

Научная статья
УДК 662.613.136
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.029

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТХОДОВ СЖИГАНИЯ УГЛЯ С ДОБАВКАМИ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

**Александр Михайлович Калинин¹, Елена Владимировна Калинин²,
Екатерина Алексеевна Кругляк³, Алла Геннадьевна Иванова⁴**

^{1–4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

²e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>

³e.krugliak@ksc.ru

⁴a.ivanova@ksc.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований по синтезу геополимеров на основе механоактивированных смесей золы Апатитской ТЭЦ с карбонатами магния, кальция, стронция и бария. Показано, что с точки зрения прочности геополимеров кальцит CaCO_3 является самой эффективной добавкой к золе. Влияние карбонатной добавки к золе на физико-механические свойства геополимеров рассмотрено с позиций реакционной способности карбонатов щелочно-земельных металлов в отношении щелочного агента.

Ключевые слова:

геополимеры, зола ТЭЦ, карбонаты, механоактивация

Благодарности:

статья выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-03-00486.

Для цитирования:

Применение механоактивации для получения геополимерных материалов на основе золотходов сжигания угля с добавками карбонатных минералов / А. М. Калинин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 168–174. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.029

Original article

APPLICATION OF MECHANOACTIVATION FOR OBTAINING GEOPOLYMER MATERIALS BASED ON COAL COMBUSTION FLY ASH WASTES WITH ADDITIVES OF CARBONATE MINERALS

Aleksandr M. Kalinkin¹, Elena V. Kalinkina², Ekaterina A. Kruglyak³, Alla G. Ivanova⁴

^{1–4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹a.kalinkin@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

²e.kalinkina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-0425>

³e.krugliak@ksc.ru

⁴a.ivanova@ksc.ru

Abstract

The results of studies on the synthesis of geopolymers based on mechanically activated mixtures of fly ash from Apatitskaya Thermal Power Plant with magnesium, calcium, strontium, and barium carbonates are presented. It has been shown that in terms of geopolymer strength, calcite CaCO_3 is the most effective additive to the fly ash. The influence of the carbonate addition to the fly ash on the physical-mechanical properties of geopolymers has been considered from the standpoint of the reactivity of alkaline earth metal carbonates with respect to the alkaline agent.

Keywords:

geopolymers, fly ash, carbonates, mechanoactivation

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the Russian Science Foundation, project No. 20-03-00486.

For citation:

Application of mechanoactivation for obtaining geopolymer materials based on coal combustion fly ash wastes with additives of carbonate minerals / A. M. Kalinkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 168–174. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.029

Введение

Синтез геополимерных материалов на основе зол ТЭЦ и другого техногенного сырья является предметом активных исследований в последние годы. Геополимеры — подкласс вяжущих щелочной

активации; их получают при взаимодействии алюмосиликатного сырья со щелочным агентом (растворы гидроксида натрия, жидкое стекло). Геополимерные материалы рассматриваются в качестве потенциальной замены портландцементу и перспективны для применения в качестве эффективных и экологически безопасных цементов и бетонов в строительной индустрии [1, 2]. Кроме того, геополимеры, благодаря уникальным физико-химическим свойствам, могут использоваться как матрицы для иммобилизации тяжелых металлов и радиоактивных отходов, а также как материалы для огне- и теплозащиты, для защиты от радиации, для очистки сточных вод и др. [3–5].

Недостатком низкокальциевой золы ТЭЦ является ее невысокая реакционная способность в геополимерном синтезе. Для ее повышения применяют предварительную механоактивацию (МА) золы [6, 7]. Другим подходом для улучшения характеристик геополимеров является введение в золу различных добавок, в том числе карбонатных. В частности, установлено, что введение в золу известняка способствует росту прочности, причем карбонат не только играет роль наполнителя, но также может являться активной добавкой, то есть влиять на процессы геополимеризации золы [8–14]. Механизм влияния добавок карбонатов на формирование геополимерных структур при взаимодействии золы со щелочными агентами во многом остается неизученным. Нами впервые для синтеза геополимеров применены одновременно оба экспериментальных подхода — дозированное введение природных и синтетических карбонатов щелочно-земельных металлов в золу и МА полученных смесей. Ранее были изучены геополимерные композиции на основе золы с добавками природных карбонатных минералов — кальцита [15], доломита [16] и магнезита [17]. В качестве щелочного агента был использован раствор гидроксида натрия, твердение проводилось при нормальных условиях. Показано, что добавка до 10 % кальцита или доломита к низкокальциевой золе и последующая МА смеси существенно повышают прочность при сжатии геополимеров, причем наблюдается синергетический эффект указанных двух факторов. В отличие от кальцита и доломита, добавка магнезита к золе не приводит к улучшению прочностных характеристик композиционного геополимера. Для изученных карбонатов кальция и магния прочность соответствующих композиционных геополимеров уменьшается в ряду CaCO_3 (кальцит) > $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит) > MgCO_3 (магнезит).

Целью данной работы в развитие наших предыдущих исследований [15–17] является синтез геополимеров на основе механоактивированных бинарных смесей золы с карбонатами стронция SrCO_3 и бария BaCO_3 , а также сравнение влияния карбонатной добавки к золе на физико-механические свойства геополимеров в ряду карбонатов щелочно-земельных металлов.

Результаты

Для получения геополимеров использовали низкокальциевую золу Апатитской ТЭЦ (Мурманская область), кальцит (Ковдорский массив, Мурманская область), магнезит марки СМ-1 Саткинской группы месторождений производства ООО «Группа “Магнезит”» (город Сатка, Челябинская область), а также синтетические карбонаты стронция и бария марки «чда». Химический состав золы, кальцита и магнезита приведен в работах [15, 17].

Помимо стеклофазы, основного компонента золы, ее кристаллическими компонентами являются α -кварц и муллит. В карбонатах примесными минералами являются: в кальците — авгит и полевошпат (< 2 %), в магнезите — доломит, тальк и α -кварц (< 3 %). Для проведения МА сырья использовали центробежно-планетарную мельницу АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм. Условия МА: центробежный фактор — 40 g; отношении массы шаров к массе загрузки — 6 : 1, продолжительность МА — до 400 с. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм велась с шагом $0,02^\circ (2\theta)$, время накопления сигнала в каждой точке — 1 с. Для синтеза геополимеров механоактивированные смеси золы с карбонатами (содержание карбонатной добавки в смеси составляло 1–10 мас. %) смешивали с 8,3 М раствором NaOH до получения теста нормальной густоты, из которого формировали кубики размером $1,41 \times 1,41 \times 1,41$ см. Расход щелочи составлял 6 % в пересчете на Na_2O по отношению к массе механоактивированной композиции. Образцы твердели на воздухе температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности — 95–100 %.

Данные по прочности при сжатии геополимеров на основе смесей золы карбонатами MCO_3 (М — Mg, Ca, Sr, Ba), механоактивированных 180 с, в возрасте 28 и 180 сут представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. Полученные данные позволили выявить следующие закономерности. Кальцит

(карбонат Ca) в качестве добавки к золе гораздо эффективнее других карбонатов для всех сроков твердения. С увеличением содержания кальцита в смеси с золой прочность при сжатии непрерывно возрастает. Добавление карбонатов Mg, Sr и Ba к золе не улучшает прочность геополимера. Вместе с тем, прочность геополимеров на основе большинства этих смесей фактически не снизилась или снизилась в относительно небольшой степени по сравнению с геополимерами на основе бездобавочной золы (0 % карбоната). Таким образом, для изученных процессов геополимеризации смесей золы с карбонатами Mg, Ca, Sr и Ba кальций заметно выделяется из группы щелочноземельных металлов Периодической системы Д. И. Менделеева.

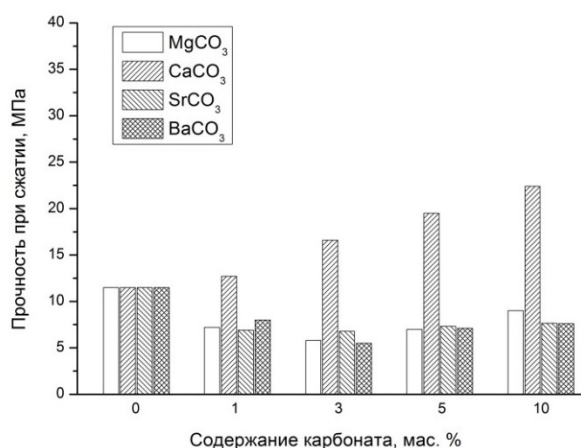


Рис. 1. Влияние содержания MCO_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) в смеси с золой на прочность при сжатии геополимеров в возрасте 28 сут. Время МА смеси — 180 с

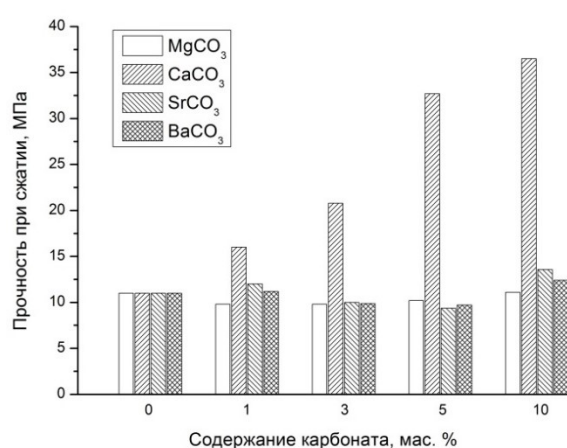


Рис. 2. Влияние содержания MCO_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) в смеси с золой на прочность при сжатии геополимеров в возрасте 180 сут. Время МА смеси — 180 с

Для оценки реакционной способности карбонатов MCO_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) в отношении раствора гидроксида натрия были вычислены стандартные энергии Гиббса реакций $\Delta_r G^\circ$ (298):



где M — Mg, Ca, Sr, Ba.

Концентрация исходного раствора NaOH (5 m) была выбрана для максимального приближения к условиям геополимерного синтеза, а также потому, что для этого раствора имеются надежные данные по коэффициентам активности [18], необходимые для расчета энергии Гиббса образования раствора. При этом предполагалось, что продуктами реакции являются 2,5 m раствор Na_2CO_3 и твердый гидроксид $\text{M}(\text{OH})_2$. Энергия Гиббса образования раствора соды была вычислена по данным работы [19], а для твердых фаз (MCO_3 и $\text{M}(\text{OH})_2$) взята из базы данных ИВТАНТЕРМО [20]. Рассчитанные значения $\Delta_r G^\circ$ (298) реакций (1) составили –46,1, +4,8, +44,0 и +56,5 кДж/моль для Mg, Ca, Sr и Ba соответственно. Это означает, что реакция (1) термодинамически весьма благоприятна для магния и запрещена для стронция и бария, при этом кальций находится в переходной зоне. Необходимо учитывать, что при синтезе геополимеров с раствором гидроксида натрия одновременно реагируют карбонаты и зола, то есть взаимодействие является более сложным, поэтому результаты расчетов следует рассматривать как оценочные.

Для проверки адекватности термодинамических расчетов нами были проведены эксперименты по выщелачиванию смесей (80 % зола + 20 % MCO_3) (M – Sr, Ba), механоактивированных 180 с, раствором гидроксида натрия. Для выщелачивания образцов использовали 8,3 M раствор NaOH. К 1 г смеси добавляли 40 мл щелочи, затем перемешивали полученную суспензию на магнитной мешалке при комнатной температуре (20–22 °C) в течение 24 ч. После перемешивания суспензии твердую фазу отфильтровывали, промывали водой, высушивали и определяли состав твердого остатка методом РФА. Отмечается, что в случае карбонатов стронция (рис. 3) и бария (рис. 4) изменений после выщелачивания по данным РФА, а также ИК-спектроскопии (не приведены) не наблюдается. В наших предыдущих

работах было показано, что при взаимодействии МА-смеси (зола + MgCO_3) со щелочью образуется гидроталькит $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и, возможно, аморфные основные карбонаты магния [17]. Кальцит по сравнению с магнезитом менее реакционно способен в геополимерном синтезе, в небольшой степени трансформируясь в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ватерит (полиморфная разновидность CaCO_3) [15]. Таким образом, в целом оценка реакционной способности карбонатов в отношении щелочного агента на основе $\Delta_r G^\circ$ (298) реакций (1) согласуется с экспериментальными данными.

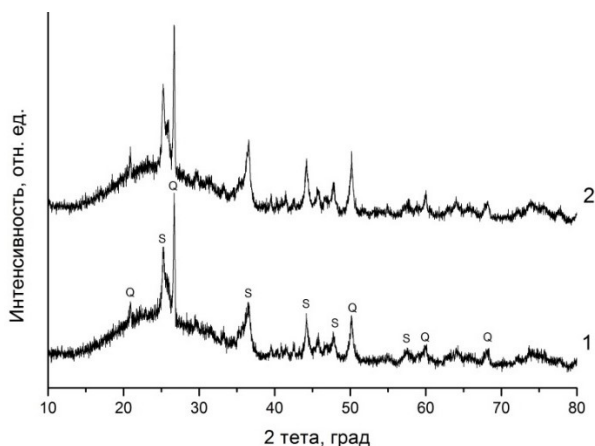


Рис. 3. Рентгенограммы смеси (80 % зола + 20 % SrCO_3), механоактивированной 180 с, до (1) и после (2) выщелачивания раствором гидроксида натрия. Твердые фазы: Q — α -кварц; S — SrCO_3 (стронцианит)

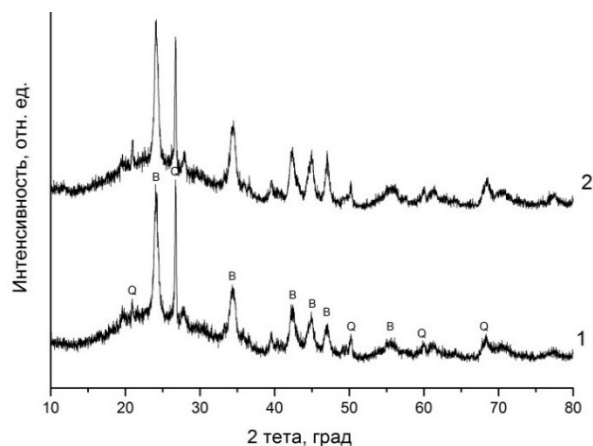


Рис. 4. Рентгенограммы смеси (80 % зола + 20 % BaCO_3), механоактивированной 180 с, до (1) и после (2) выщелачивания раствором гидроксида натрия. Твердые фазы: Q — α -кварц; B — BaCO_3 (ватерит)

Полученные результаты позволяют выявить следующие факторы, характеризующие влияние добавок MCO_3 (M — Mg, Ca, Sr, Ba) к золе на прочность композиционных геополимеров с учетом имеющихся литературных данных [21]: 1) эффект наполнителя; 2) эффект разбавления; 3) химический эффект. Первый эффект состоит в том, что непрореагировавшие частицы карбоната могут выступать в качестве мелкого наполнителя, повышая плотность упаковки и тем самым улучшая прочность при сжатии. Смешивание алюмосиликатного сырья с карбонатом до определенной степени, то есть разбавление, приводит к увеличению соотношения щелочной реагент/алюмосиликат. Это ускоряет реакцию геополимеризации и увеличивает степень прореагировавшего алюмосиликата, тем самым укрепляя геополимерную матрицу. В результате можно заменить определенное количество золы на карбонат без ухудшения механических свойств геополимера (эффект разбавления). Химический эффект связан с частичным растворением карбонатов в щелочной среде и появлением новых фаз. Эффекты наполнителя и разбавления проявляются для всех изученных композиций. Основное отличие влияния карбонатов щелочно-земельных металлов на свойства геополимеров, видимо, заключается в проявлении химического эффекта. Вследствие химической инертности SrCO_3 и BaCO_3 по отношению к щелочи, даже после проведения МА, их действие, вероятно, ограничивается первыми двумя эффектами, следствием которых, как уже отмечено, является почти постоянная прочность, несмотря на уменьшение доли золы в композиции (рисунки 1 и 2).

Магнезит характеризуется максимальной реакционной способностью в согласии с термодинамическими оценками. При взаимодействии МА-смеси (зола + MgCO_3) со щелочью, как уже отмечено, образуется гидроталькит, в состав которого входит алюминий, который, наряду с кремнием, является главным элементом, составляющим основу геополимерной матрицы. Исключение части алюминия из геополимерного синтеза является, скорее, неблагоприятным фактором с точки зрения прочностных свойств. Кальцит занимает промежуточное положение между реакционно способным MgCO_3 и устойчивыми карбонатами стронция и бария.

Необходимо иметь в виду, что «свежие» поверхности новообразованных фаз (для смесей золы с магнезитом или кальцитом) могут содержать активные центры, повышающие скорость конденсации

N-A-S-H геля — основной цементирующей фазы геополимера. На ускоряющее влияние таких центров, в частности, присутствующих на поверхности карбоната кальция как добавки к алюмосиликатному сырью при геополимеризации, имеются указания в литературе [13]. Не исключено, что в случае магнезита положительное влияние указанных центров на поверхности гидроталькита может компенсироваться вхождением в его состав части алюминия, который мог бы участвовать в образовании алюмосиликатного гидрогеля. В результате, прочность геополимеров на основе смесей (зола + магнезит) слабо зависит от доли магнезита в композиции (см. рисунки 1 и 2). Умеренная реакционная способность кальцита CaCO_3 в сочетании с составом продуктов его трансформации, не содержащих основных элементов геополимерного синтеза (Si и Al), вероятно, является оптимальной. Вкладом в химический эффект со стороны CaCO_3 является также то, что по литературным данным ионы кальция, перешедшие из карбонатов в щелочной раствор, могут вызвать усиленное высвобождение ионов Si и Al из алюмосиликатного сырья, тем самым ускоряя формирование N-A-S-H геля [13].

Выводы

Синтезированы геополимеры на основе механоактивированной смеси золы ТЭЦ с карбонатами стронция и бария с применением раствора NaOH в качестве щелочного агента. С учетом ранее полученных результатов впервые проведено сравнение эффективности добавок карбонатов щелочно-земельных металлов к золе при получении геополимерных материалов. В ряду исследованных соединений MCO_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) карбонат кальция занимает особое положение. Кальцит является самой эффективной добавкой к золе. С увеличением содержания CaCO_3 в смеси с золой до 10 % прочность непрерывно возрастает. Добавление карбонатов Mg, Sr и Ba к золе не улучшает прочность геополимера. Показано, что главные факторы, определяющие влияние карбонатных добавок к золе на прочность композиционных геополимеров, связаны с проявлением эффектов наполнителя, разбавления, а также химического эффекта, который зависит от реакционной способности карбоната в отношении раствора щелочи.

Список источников

1. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers // J. Ceram. Sci. Technol. 2017. V. 8. P. 335–349.
2. Provis J. L. Alkali-activated materials // Cem. Concr. Res. 2018. V. 114. P. 40–48.
3. Mehta A, Siddique R. An Overview of geopolymers derived from industrial by-products // Constr. Build. Mater. 2016. V. 127. P. 183–198.
4. Tang Z., Li W., Hu Y., Zhou J. L., Tam V. W. Y. Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs) // Constr. Build. Mater. 2019. V. 200. P. 474–489.
5. Luukkonen T. et al. Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2019. V. 18. P. 271–297.
6. Mucsi G., Kumar S., Csoke B., Kumar R., Molnar Z., Racz A., Márai F., Debreczeni Á. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash // Int. J. Min. Proc. 2015. 143. 50–58.
7. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer // Ceram. Int. 2011. 37. 533–541.
8. Alghamdi H., Nair S. A., Neithalath N. Insights into material design, extrusion rheology, and properties of 3D-printable alkali-activated fly ash-based binders // Mater. Design 2019. 167. 107634.
9. Embong R., Kusbiantoro A., Shafiq N., Nuruddin M. F. Strength and microstructural properties of fly ash based geopolymer concrete containing high-calcium and water-absorptive aggregate // J. Clean. Prod. 2016. 112. 816–822.
10. Aboulayt A., Riahi M., Touhami M. O., Hannache H., Gomina M., Moussa R. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate // Adv. Powder Technol. 2017. 28. 2393–2401.
11. Yip C., Provis J., Lukey G., van Deventer J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers // Cem. Concr. Compos. 2008, 30, 979–985.
12. Qian J., Song M. Study on influence of limestone powder on the fresh and hardened properties of early age metakaolin based geopolymer. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete*; Scrivener, K., Favier, A., Eds.; RILEM Book Series; Springer: Lausanne, Switzerland, 2015. V. 10. pp. 253–259.
13. Cwirzen A., Provis J. L., Penttala V., Habermehl-Cwirzen K. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers // Constr. Build. Mater. 2014. 66. 53–62.
14. Perez-Cortes P., Escalante-Garcia J. I. Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses // Cem. Concr. Compos. 2020. 106. 103450.

15. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Myshenkov M. S., Chislov M. V., Kalinkina E. V., Zvereva I. A., Cherkezova-Zheleva Z., Paneva D., Petkova V. Synthesis of fly ash-based geopolymers: effect of calcite addition and mechanical activation // *Minerals*. 2020. 10(9). 827.
16. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Chislov M. V. and Zvereva I. A. Geopolymers Based on Mechanically Activated Fly Ash Blended with Dolomite // *Minerals*. 2021. 11. 700.
17. Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Ivanova A. G., Kruglyak E. A. Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers. *Minerals*. 2022. 12. 1367.
18. Hamer W. J., Wu Y.-C. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1(1972). P. 1047–1100.
19. Goldberg R. N. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1981. V. 10. P. 671–764.
20. Белов Г. В., Иориш В. С., Юнгман В. С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // *Теплофизика высоких температур*. 2000. № 2. С. 209–214.
21. Rakhimova N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements – a review. *Constr. Build. Mater.* 2022. 325. 126742.

References

1. Davidovits J. Geopolymers: ceramic-like inorganic polymers. *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2017, vol. 8, pp. 335–349.
2. Provis J. L. Alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.*, 2018, vol. 114, pp. 40–48.
3. Mehta A, Siddique R. An Overview of geopolymers derived from industrial by-products. *Constr. Build. Mater.*, 2016, vol. 127, pp. 183–198.
4. Tang Z., Li W., Hu Y., Zhou J. L., Tam V. W. Y. Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs). *Constr. Build. Mater.*, 2019, vol. 200, pp. 474–489.
5. Luukkonen T. et al. Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 2019, vol. 18, pp. 271–297.
6. Mucsi G., Kumar S., Csoke B., Kumar R., Molnar Z., Racz A., Mádaí F., Debreczeni Á. Control of geopolymer properties by grinding of land filled fly ash. *Int. J. Min. Proc.*, 2015, 143, 50–58.
7. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceram. Int.*, 2011, 37, 533–541.
8. Alghamdi H., Nair S. A., Neithalath N. Insights into material design, extrusion rheology, and properties of 3D-printable alkali-activated fly ash-based binders. *Mater. Design*, 2019, 167, 107634.
9. Embong R., Kusbiantoro A., Shafiq N., Nuruddin M. F. Strength and microstructural properties of fly ash based geopolymer concrete containing high-calcium and water-absorptive aggregate. *J. Clean. Prod.*, 2016, 112, 816–822.
10. Aboulayt A., Riahi M., Touhami M. O., Hannache H., Gomina M., Moussa R. Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate. *Adv. Powder Technol.*, 2017, 28, 2393–2401.
11. Yip C., Provis J., Lukey G., van Deventer J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cem. Concr. Compos.*, 2008, 30, 979–985.
12. Qian J., Song M. Study on influence of limestone powder on the fresh and hardened properties of early age metakaolin based geopolymer. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete*; Scrivener, K., Favier, A., Eds.; RILEM Book Series; Springer, Lausanne, Switzerland, 2015; vol. 10, pp. 253–259.
13. Cwirzen A., Provis J. L., Penttala V., Habermehl-Cwirzen K. The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.*, 2014, 66, 53–62.
14. Perez-Cortes P., Escalante-Garcia J. I. Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses. *Cem. Concr. Compos.*, 2020, 106, 103450.
15. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Myshenkov M. S., Chislov M. V., Kalinkina E. V., Zvereva I. A., Cherkezova-Zheleva Z., Paneva D., Petkova V. Synthesis of fly ash-based geopolymers: effect of calcite addition and mechanical activation. *Minerals*, 2020, 10 (9), 827.
16. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Chislov M. V. and Zvereva I. A. Geopolymers Based on Mechanically Activated Fly Ash Blended with Dolomite. *Minerals*, 2021, 11, 700.
17. Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Ivanova A. G., Kruglyak E. A. Effect of Magnesite Addition and Mechanical Activation on the Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers. *Minerals*, 2022, 12, 1367.
18. Hamer W. J., Wu Y.-C. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, pp. 1047–1100.
19. Goldberg R. N. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1981, vol. 10, pp. 671–764.

20. Belov G. V., Iorish V. S., Yungman V. S. Modelirovanie ravnovesnyh sostoyanij termodinamicheskikh sistem s ispol'zovaniem IVTANTERMO dlya Windows [Modeling of equilibrium states of thermodynamic systems using IVTANTERMO for Windows] *Teplofizika vysokih temperatur* [Thermophysics of high temperatures], 2000, no. 2, pp. 209–214. (In Russ.).
21. Rakhimova N. Calcium and/or magnesium carbonate and carbonate-bearing rocks in the development of alkali-activated cements – a review. *Constr. Build. Mater.*, 2022, 325, 126742.

Информация об авторах

А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник;
Е. В. Калининна — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Е. А. Кругляк — аспирант;
А. Г. Иванова — ведущий инженер.

Information about the authors

A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher;
E. V. Kalinkina — PhD (Techn.), Senior Researcher;
E. A. Kruglyak — PhD Student, engineer;
A. G. Ivanova — Lead Engineer.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.