

ГЕОПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Садкова К.С.

Филатова Наталья Владимировна (ORCID 0000-0001-7552-3496), Косенко Надежда Федоровна (ORCID 0000-0001-8806-7530), Садкова Ксения Сергеевна

Ивановский государственный химико-технологический университет,

г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

E-mail: zyanata@mail.ru, nfkosenko@gmail.com, sadkovaks@mail.ru

Показано, что на основе геополимеров возможно получение связок в целях последующего применения для изготовления композиционных материалов по керамической технологии. Синтезированы две разновидности фосфатного связующего (каолинфосфатное КФС и каолиналюмофосфатное КАФС) на основе метакаолина, полученного термообработкой каолина, и ортофосфорной кислоты (ОФК). Использование алюмосиликатной фазы в составе связки представляло интерес для получения высокотемпературных композиционных материалов, содержащих муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в результате термообработки в виде равномерно распределенной тонкодисперсной фазы, объединяющей зерна заполнителя в прочный монолит. При введении в связку дополнительного количества оксида алюминия возможно увеличение содержания муллита за счет связывания свободного кремнезема, образующегося в ходе термообработки метакаолина. Рентгенофазовый анализ связок, подвергнутых термообработке при 300°C , показал высокую степень разрушения структуры исходного минерала в ходе его взаимодействия с ОФК. При этом образовывались фосфаты Al: ортофосфат AlPO_4 , триполифосфат $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, метафосфат $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, причем последний существовал в виде низкотемпературной (В) формы. Основной кремнийсодержащей фазой являлся силикофосфат SiP_2O_7 . Образование различных фосфатов подтверждено наличием в ИК-спектре широкой неразрешенной полосы в области $1300\text{--}980\text{ см}^{-1}$, включающей в себя валентные колебания P-O-P, P-O-Si, P-O, P-OH, P-O-Al. Определены прочность при сжатии и пористость форм связующего после термообработки в интервале $300\text{--}1200^\circ\text{C}$. Заметное упрочнение и уплотнение образцов начиналось при температуре 300°C , характерной для взаимодействия оксидов алюминия и кремния с ОФК. Выше 900°C наблюдался существенный прирост прочности и уменьшение пористости, что, по-видимому, было связано с образованием муллита в этих условиях. КАФС имело лучшие показатели, что можно связать с кольтатирующим действием образующегося алюмосиликатного геля.

Ключевые слова: геополимеры, геополимерное связующее, каолин, метакаолин, ортофосфорная кислота, связующее, связка, твердение, прочность при сжатии, пористость

A KAOLIN-BASED GEOPOLYMER BINDER

Filatova N.V., Kosenko N.F., Sadkova K.S.

Filatova Natalya Vladimirovna (ORCID 0000-0001-7552-3496), Kosenko Nadezhda Fedorovna (ORCID 0000-0001-8806-7530), Sadkova Ksenia Sergeevna

Ivanovo State University of Chemical Technology,

Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.

E-mail: zyanata@mail.ru, nfkosenko@gmail.com, sadkovaks@mail.ru

It is shown that on the basis of geopolymers it is possible to obtain binders for subsequent use in the manufacture of composite materials using ceramic technology. A procedure for obtaining a binder has been developed. Two varieties of phosphate binder (kaolin-phosphate KPB and kaolin-alumina-phosphate KAPB) have been synthesized on the basis of metakaolin obtained by heat treatment of kaolin and orthophosphoric acid (OPA). The use of an aluminosilicate phase in the binder

was of interest for the synthesis of high-temperature composites, since it made it possible to introduce mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ into the resulting product in the process of heat treatment in the form of an evenly distributed finely dispersed phase that united the aggregate grains into a strong monolith. When an additional amount of aluminum oxide is introduced into the binder, it is possible to increase the mullite content due to the binding of free silica formed during the heat treatment of metakaolin. X-ray phase analysis of binders subjected to heat treatment at 300 °C showed a high degree of the structure destruction of the original mineral in its interaction with OPA. Al phosphates were formed: orthophosphate $AlPO_4$, tripolyphosphate $AlH_2P_3O_{10}$, metaphosphate $Al(PO_3)_3$, and the latter existed in the form of a low-temperature (B) form. The formation of various phosphates was confirmed by the presence of a wide unresolved band in the region of $1300-980\text{ cm}^{-1}$ of the IR spectrum, including valence oscillations P-O-P, P-O-Si, P-O, P-OH, P-O-Al. Compressive strength and porosity of phosphate binder forms after heat treatment in the range of 300-1200 °C were determined. A noticeable hardening and compaction of the samples began at a temperature of 300 °C, which is characteristic of the interaction of alumina and silica with OPA. Above 900 °C, a significant strength increase and a porosity decrease were observed, which was apparently due to the formation of mullite under these conditions. KAPB had the better results, which might be connected with the colmatizing effect of the formed aluminosilicate gel.

Keywords: geopolymers, geopolymer binder, kaolin, metakaolin, orthophosphoric acid, binder, hardening, strength, porosity

ВВЕДЕНИЕ

Геополимеры (ГП) – неорганические полимерные материалы, получаемые химическим взаимодействием силикатов алюминия/ алюмосиликатных материалов (т.е. содержащих соответственно октаэдрически или тетраэдрически координированный алюминий) со щелочами или кислотами. Впервые геополимеры под названием грунтоцементы были охарактеризованы

Глуховским (1959); сам термин *геополимеры* ввел Давидовиц в 70-х гг. прошлого века [1] для того, чтобы подчеркнуть природное ("земное") происхождение исходных материалов (глин, полевых шпатов, вулканического пепла и т.п.), а также промышленных или сельскохозяйственных отходов (летучей золы, шлаков, рисовой шелухи и др.) [2, 3]. Первоначальные исследования были посвящены взаимодействию каолинита со щелочным активатором [4].

В последние годы много внимания уделяется исследованию систем *алюмосиликаты – ортофосфорная кислота (ОФК)/раствор фосфата* [5-10]. В качестве основы чаще всего используют слоистые силикаты алюминия, к которым относится глинистый минерал каолинит $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, образующий горную породу каолин. В результате их взаимодействия, сопровождающегося dealюминацией минерала, и последующего отвердевания образуются пространственные структуры, содержащие повторяющиеся элементы Si-O-P, Al-O-P, Si-O-Al, Si-O-Al-O-Si, Si-O-P-O-Al и т.п. [1, 2, 11-13]. Фосфатные геополимеры обладают более высокими механическими свойст-

вами и термостойкостью по сравнению с ГП на щелочной основе. При взаимодействии каолинита с фосфорной кислотой образуются различные фосфаты алюминия (в зависимости от соотношения компонентов и температуры) [5, 14, 15].

ГП обладают такими важными свойствами, как возможность синтеза при низких и средних температурах, высокой экономичностью, отличной тепло- и коррозионной стойкостью, способностью к иммобилизации вредных веществ и отходов и т. д. [1-4].

ГП и композиты на их основе способны формировать керамическую структуру с регулируемые механическими, теплотехническими, электрическими и прочими свойствами [3-7] (рис. 1).

Английский термин binder означает любое связующее вещество или вяжущий материал (клей, цемент и т.п.). Многочисленные публикации по ГП связующим (geopolymer binder) характеризуют затвердевшие вяжущие композиции, полученные затворением порошков различных алюмосиликатов щелочными растворами, ОФК, растворами фосфатов (рис. 2). Соотношение между жидкой и твердой фазой в них колеблется от 0,8-1,0 [8, 16, 17] до 0,28-0,45 [8, 18].

На основе щелочных активаторов предложен одностадийный процесс получения геополимеров, предусматривающий смешение сухого прекурсора алюмосиликата и твердого активатора с последующим добавлением воды при перемешивании, что позволяет избежать контакта с едким раствором [19].

Подобная технология аналогична использованию сухих строительных смесей.

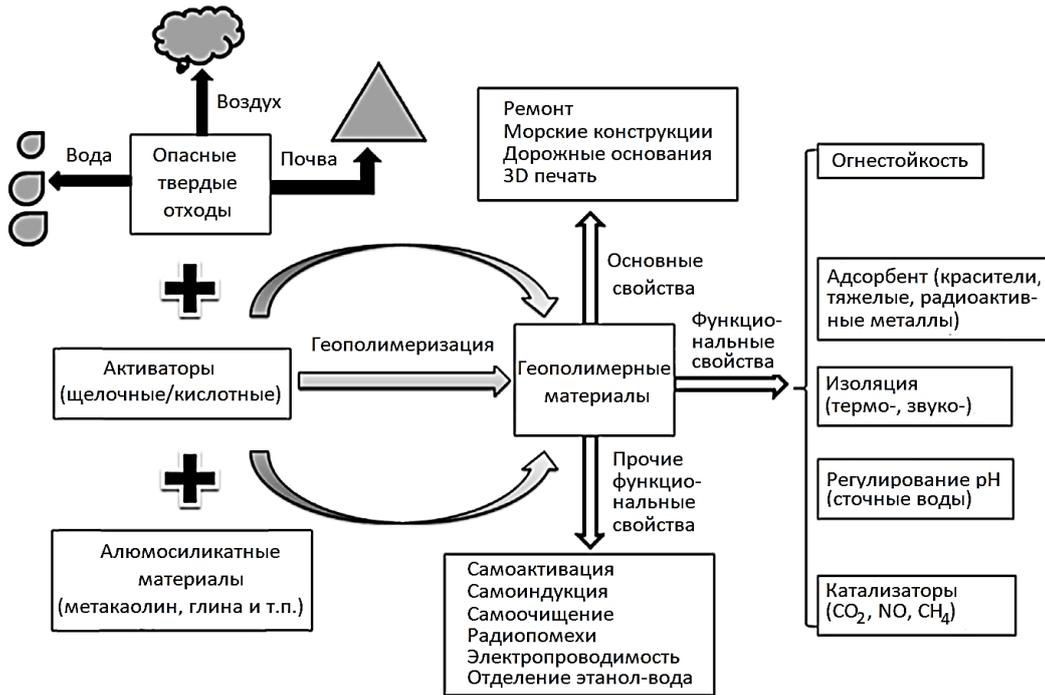


Рис. 1. Образование геополимерных материалов и их свойства (по [3])
 Fig. 1. Formation of geopolymer materials and their properties (after [3])

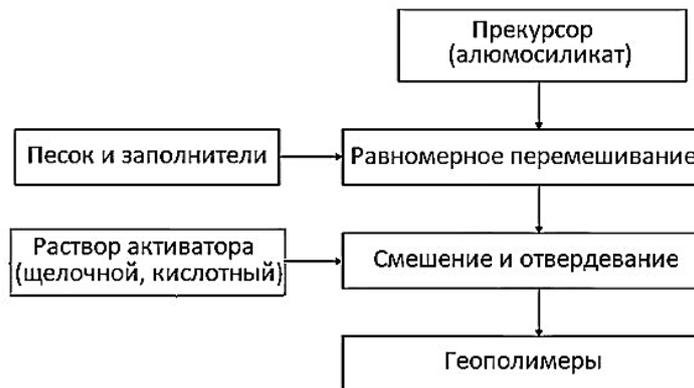


Рис. 2. Схема формирования геополимера (по [3])
 Fig. 2. Geopolymer formation scheme (after [3])

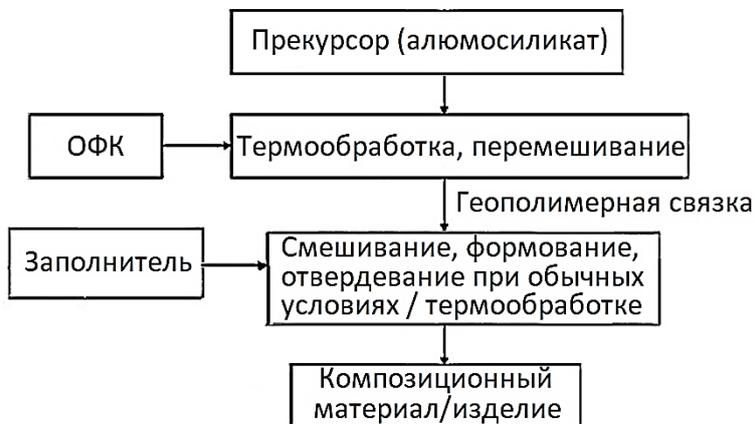


Рис. 3. Схема формирования композиционного материала/изделия на основе геополимерной фосфатной связки
 Fig. 3. Formation scheme of composite material/product based on geopolymer phosphate binder

Вместе с тем на основе ГП возможно получение связок с более высоким соотношением Ж/Т в целях последующего изготовления композиционных материалов по керамической технологии (рис. 3).

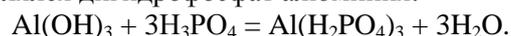
Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств фосфатного связующего на основе метакеолина, полученного термообработкой каолина. Использование алюмосиликатной фазы в составе связки представляет интерес для синтеза высокотемпературных композиционных материалов, поскольку позволяет ввести в состав получаемого изделия ценный компонент – муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, обладающий высокой огнеупорностью, химической и термической стойкостью. При введении в связку дополнительного количества оксида алюминия возможно увеличение содержания муллита за счет связывания свободного кремнезема, образующегося в ходе термообработки метакеолина. В связи с этим нами были получены две разновидности ГП связующего: каолинфосфатная связка (КФС) и каолиналюмофосфатная связка (КАФС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали обогащенный каолин месторождения Журавлиный Лог (Челябинская обл.), подробно охарактеризованный в работах [20, 21]. КФС получали растворением прекурсора в виде метакеолина, полученного обжигом каолина при $750\text{ }^\circ\text{C}$, в 40 % растворе ОФК (Ж/Т=8,3) при непрерывном перемешивании и нагревании в сосуде с обратным холодильником.

Для приготовления КАФС на первом этапе получали алюмофосфатную связку (АФС) [22]. Расчетное количество гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ соответствовало степени кислотности $x = \text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$.

Таким образом, основным продуктом реакции являлся дигидрофосфат алюминия:



В дальнейшем в АФС растворяли метакеолин в количестве, рассчитанном на синтез муллита при высокотемпературном обжиге, т. е. молярное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (с учетом уже содержащегося в АФС оксида алюминия) составило 1,5. КАФС представляла собой микрогетерогенную суспензию.

Для исследования связок применяли ИК-спектральный, рентгенофазовый (РФА) анализы, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). РФА осуществляли на установке Powdix 600/300 с медным анодом ($\lambda=1.54\text{ \AA}$, 40 кВ, 10 мА). Обработку дифрактограмм проводили в программах WinSkaler и MATCH 1.11, а также использовали базу данных ICDD PDF. ИК-спектры снимали на спектрометре Avatar 360-FT-IR (фирма "Nicolet"). Микрофотографии получали на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 TESCAN SBH. Удельную площадь поверхности порошка определяли на приборе Sorby MS.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза связок использовали каолин с удельной площадью поверхности $(13,8 \pm 0,4)\text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 4 приведена микрофотография порошка. Преимущественный размер агломератов до 5-10 мкм. Кристаллы каолинита псевдогексагональной формы образовывали плотные агрегаты разной конфигурации с четко просматриваемыми контурами. Частицы контактировали между собой в основном по типу базис–базис. Отмечались как межчастичные, так и межмикроагрегатные поры различных размеров.

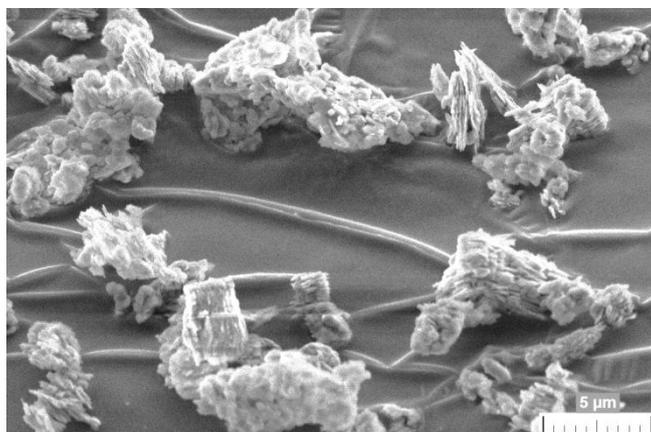


Рис. 4. СЭМ-изображение обогащенного каолина
Fig. 4. SEM image of concentrated kaolin

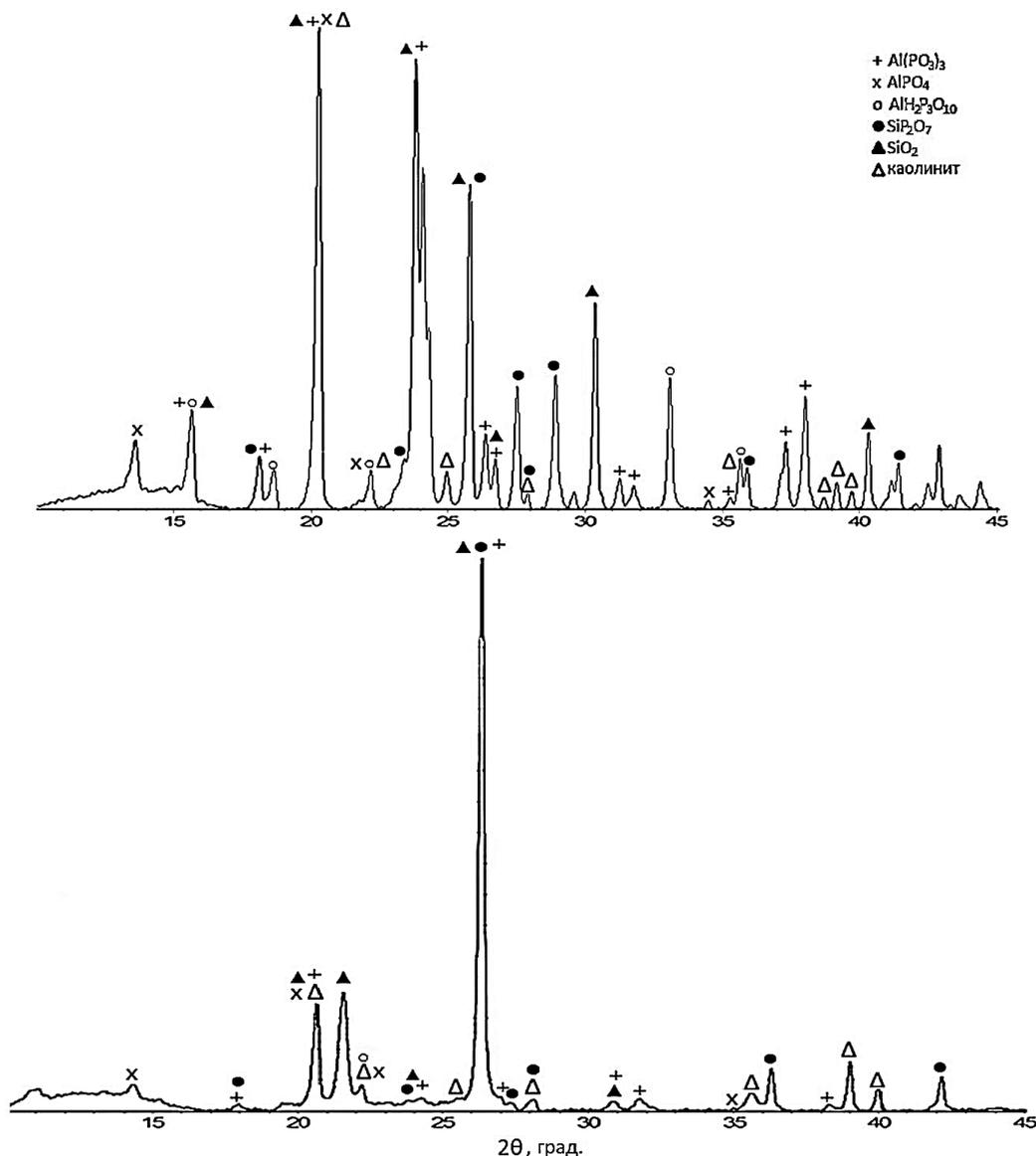


Рис. 5. Дифрактограммы КФС (а) и КАФС (б), термообработанных при 300 °С
 Fig. 5. Diffractograms KPB(a) and KAPB(b) heat-treated at 300 °C

Для получения прекурсора была выбрана температура обжига каолина, равная 750 °С, поскольку она соответствует полной дегидратации исходного вещества [20], но вместе с тем метакаолин находился в рентгеноаморфном, а значит, активном состоянии.

Обе разновидности связки – КФС и КАФС – являются муллитобразующими компонентами композита, т.е. в процессе их термообработки появляется равномерно распределенная тонкодисперсная фаза муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, объединяющая зерна заполнителя в прочный монолит.

Дифрактограммы КФС (рис. 5, а) и КАФС (рис. 5, б) свидетельствовали о высокой степени разрушения структуры исходного минерала в ходе его взаимодействия с ОФК. При этом образовывались

фосфаты Al: ортофосфат $AlPO_4$, триполифосфат $AlH_2P_3O_{10}$, метафосфат $Al(PO_3)_3$, причем последний существовал в виде низкотемпературной (В) формы [22]. Основной кремнийсодержащей фазой являлся силикофосфат SiP_2O_7 . Многие рефлексы накладывались. Необозначенные рефлексы, по-видимому, можно отнести к фосфатам примесных элементов.

В присутствии дополнительно введенного оксида алюминия, количество и величина рефлексов в значительной степени уменьшались, что, по-видимому, можно объяснить связыванием значительной части оксидов алюминия и кремния при 300 °С в рентгеноаморфный алюмосиликатный гель.

ИК-спектры связок (рис. 6) содержали широкие полосы в высокочастотной области, сложенную набором полос: $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, отражающие симметрич-

ные валентные колебания OH-групп в молекулах межслоевой воды ($\nu(\text{HON})$) в гидратных оболочках октаэдрически координированных катионов металлов (M^{3+} , M^{2+}), и скрытый экстремум $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ для слабо связанной воды. Полосы 2963 - 2923 и 2847 см^{-1} можно объяснить валентными CH-колебаниями за счет органических примесей [23]. Четких полос колебаний Al-OH групп ($\sim 3700 \text{ см}^{-1}$), установленных ранее [20] для каолинита, не обнаружено. Узкая полоса 1637 см^{-1} – валентные колебания Al-OH, деформационные колебания OH-групп, находящихся в межпакетном пространстве $\delta(\text{HON})$.

Характеристические колебания сконцентрированы в низкочастотной области спектра. Ко-

лебания, присущие силикатам $\nu(\text{Al/Si-O-Si})$ в слоях тетраэдров AlO_4 , SiO_4 , проявлялись в полосе ~ 1191 - 1113 см^{-1} . Образование различных фосфатов, установленное рентгенофазовым анализом, подтверждалось наличием широкой сложной неразрешенной полосы в области 1300 - 980 см^{-1} , включающей в себя валентные колебания $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$, $\nu(\text{P-O-Si})$, $\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$, $\nu_{\text{s}}(\text{P-OH})$, $\nu(\text{P-O-Al})$. Присутствующие на ИК-спектре КАФС (рис. 6, б) полосы в области 780 - 600 см^{-1} можно связать с валентными колебаниями связей Al-O и деформационными колебаниями $\delta(\text{Si-O-P})$ и $\delta(\text{P-O-P})$. Полоса 496 - 484 см^{-1} , по-видимому, отвечала деформационным колебаниям Si-O и P-O-P [24].

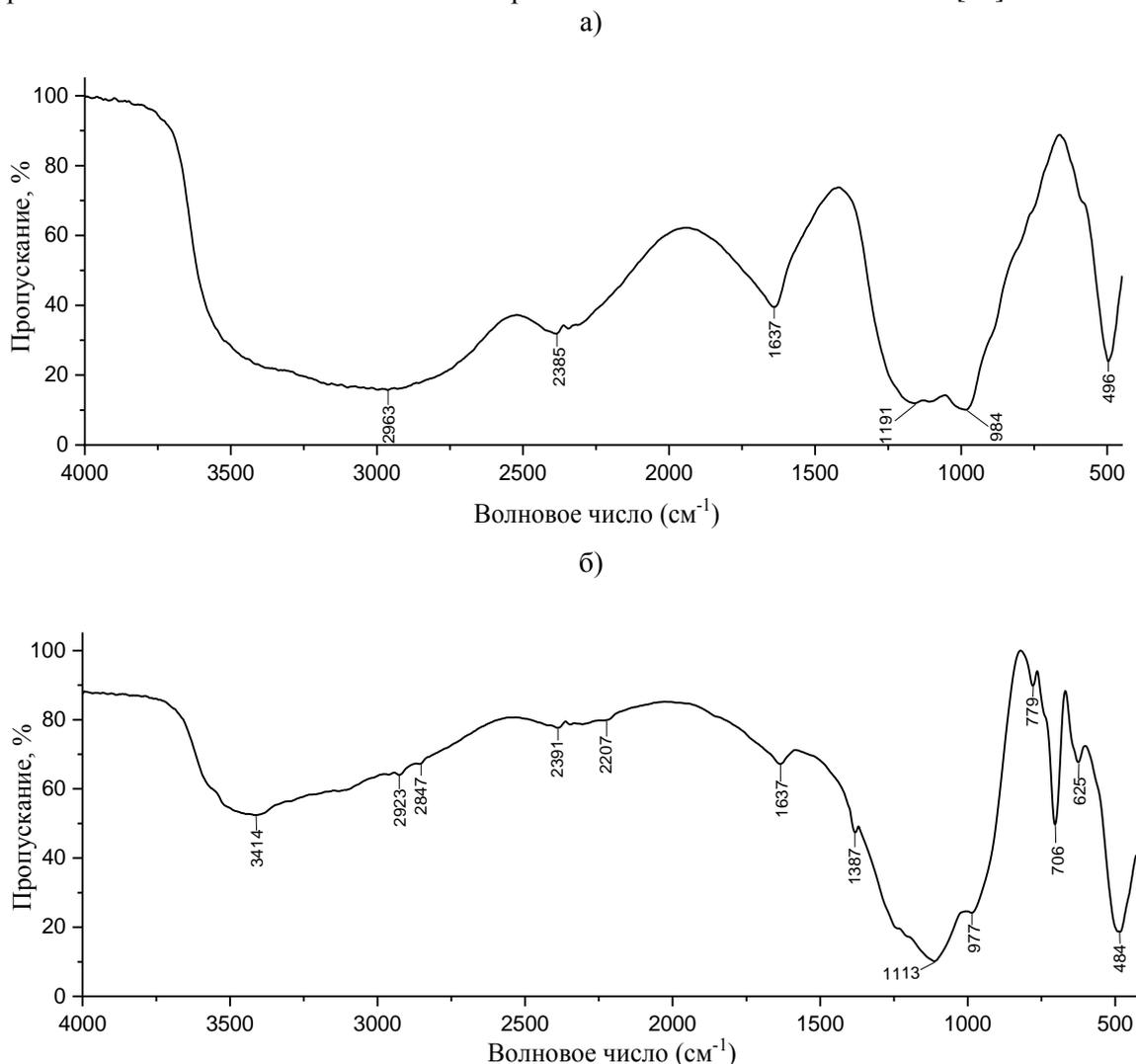


Рис. 6. ИК-спектры КФС (а) и КАФС (б), термообработанных при $300 \text{ }^\circ\text{C}$
 Fig. 6. IR spectra of KPB(a) and KAPB(b) heat-treated at $300 \text{ }^\circ\text{C}$

Был изучен процесс набора прочности при сжатии и изменения пористости КФС и КАФС в условиях твердения в обычных условиях и при термообработке. В обычных условиях связующее твердело медленно: предел прочности при сжатии

в 28-суточном возрасте не достигал максимального значения. Термообработка ускоряла набор прочности и позволяла получить прочный и плотный материал при отвердевании обеих разновидностей связующего (рис. 7).

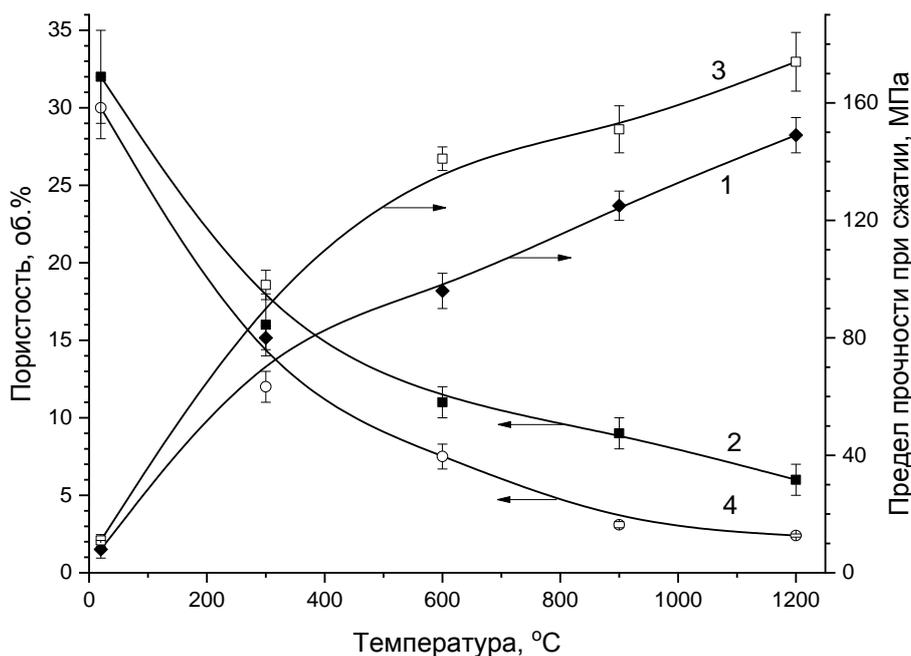


Рис. 7. Прочность при сжатии (1, 3) и пористость (2, 4) КФС (1, 2) и КАФС (3, 4) после термообработки

Fig. 7. Compressive strength (1, 3) and porosity (2, 4) KPB (1, 2) and KAPB (3, 4) after a heat treatment

Заметное упрочнение и уплотнение образцов начиналось при 300 °С. Данная температура считается характерной для взаимодействия оксидов алюминия и кремния с ОФК. После перегиба кривых при ~600 °С можно было бы ожидать плавный выход характеристик на постоянные величины, но в области температур выше 900 °С существенный рост прочности и уменьшение пористости продолжался, что, по-видимому, связано с образованием муллита в этих условиях. Следует отметить, что в случае использования КАФС показатели лучше, чем у КФС, что, вероятно, связано с кольматирующим действием образующегося алюмосиликатного геля. Таким образом, синтезированный геополимерный материал на основе каолина потенциально может служить связующим для неорганических композитов, в том числе высокотемпературных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы две разновидности связующего на основе метакаолина и ортофосфорной кислоты: каолинфосфатное и каолиналюмофос-

фатное. Методами рентгенофазового и ИК-спектрального анализа охарактеризован их состав после термообработки при 300 °С. Для выявления возможности использования полученного геополимерного связующего для изготовления высокотемпературных продуктов на его основе были изучены его прочность при сжатии и пористость в диапазоне 300-1200 °С. Для КФС и КАФС получены следующие характеристики: 149 и 173 МПа; 6 и 2,3 об. % соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment for research work (Topic No. FZZW-2024-0004).

The authors declare that there are no conflicts of interest to disclose in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Davidovits J.** Geopolymer. Chemistry & Applications, 4th ed. Geopolymer Institute: Saint-Quentin. France. 2015. ISBN 9782951482098.

REFERENECES

1. **Davidovits J.** Geopolymer. Chemistry & Applications, 4th ed. Geopolymer Institute: Saint-Quentin. France. 2015. ISBN 9782951482098.

2. **Djobo J.N.Y., Tome S.** Insights into alkali and acid-activated volcanic ash-based materials: A review. *Cement and Concrete Composites*. 2024. V.152. Art. 105660. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105660
3. **Cong P., Cheng Y.** Advances in geopolymers materials: A comprehensive review. *J. Traffic Transp. Eng.* 2021. V. 8. N. 3. P. 283-314. DOI: 10.1016/j.jtte.2021.03.004
4. **Wagh A.S.** Chemically bonded phosphate ceramics, twenty-first century materials with diverse applications (2nd ed.). Elsevier. 2016. 400 p.
5. **Mathivet V., Jouin J., Gharzouni A., Sobrados I., Celerier H., Rossignol S., Parlier M.** Acid-based geopolymers: Understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments. *J. Non-crystall Solids*. 2019. V. 512. P. 90–97. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.025.
6. **Sellami M., Barre M., Toumi M.** Synthesis, thermal properties and electrical conductivity of phosphoric acid-based geopolymer with metakaolin. *Applied Clay Science*. 2019. V. 180. Art. 105192. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105192
7. **Khabbouchi M., Hosni K., Mezni M., Zanelli C., Doggy M., Dondi M., Srasra E.** Interaction of metakaolin-phosphoric acid and their structural evolution at high temperature. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 146. P. 510–516. DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.006.
8. **Djobo J.N.Y., Nkwaju R.Y.** Preparation of acid aluminum phosphate solutions for metakaolin phosphate geopolymer binder. *RSC Adv.* 2021. N. 11. P. 32258-32268. DOI: 10.1039/d1ra05433c.
9. **Lin H., Liu H., Li Y., Kong X.** Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures. *Cement Concr. Res.* 2021. V. 144. Art. 106425. DOI: 10.1016/j.cemconres. 2021.106425
10. **Mocciaro A., Conconi M.S., Rendtorff N.M., Scian A.N.** Ceramic properties of kaolinitic clay with monoaluminum phosphate ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) addition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021. V. 144. P. 1083–1093. DOI: 10.1007/s10973-020-10488-2
11. **Katsiki A.** Aluminosilicate phosphate cements – a critical review. *Adv. Appl. Ceram.* 2019. V. 118. P. 274–286. DOI: 10.1080/17436753.2019.1572339
12. **Ma S., Zhang Z., Liu X.** Comprehensive understanding of aluminosilicate phosphate geopolymers: a critical review. *Materials* 2022. V. 15. DOI: 10.3390/ma15175961
13. **Makungu M.M., Opeoluwa R.D., Bolanle D.I.** Chemical fundamentals of geopolymers in sustainable construction. *Materials Today Sustainability*. 2024. V. 27 Art. 100842. DOI: 10.1016/j.mtsust.2024.100842
14. **Tchakouté H.K., Ruscher C.H., Kamseu E., Andreola F., Leonelli C.** Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 147. P. 184–194. DOI:10.1016/j.clay.2017.07.036
15. **Zribi M., Samet B., Baklouti S.** Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers. *J. Non. Cryst. Solids*. 2019. V. 511. P. 62–67. DOI: 10.1039/D2RA04562A
16. **Zribi M., Baklouti S.** Phosphate-based geopolymers: a critical review. *Polymer Bull.* 2021. V. 79. P. 6827-6855. DOI: 10.1007/s00289-021-03829-0
17. **Douiri H., Kaddoussi I., Baklouti S., Arous M., Fakhfakh Z.** Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA. *J. Non-Cryst.* 2016. V. 445-446. P. 95–101. DOI: 0.1016/j.jnoncrysol.2016.05.013

18. **Djobo J.N.Y., Stephan D.** Understanding the binder chemistry, microstructure, and physical properties of volcanic ash phosphate geopolymer binder. *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. Is. 5. P. 3226-3237. DOI: 10.1111/jace.18333
19. **Xu C., Jing H., Liu F., Zhang Z.** The multi-objective optimization and mix parameter evaluation of one-part alkali-activated grouting material. *Journal of Cleaner Production.* 2024. V. 448. Art. 141638. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141638
20. **Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Денисова О.П., Садкова К.С.** Физико-химическое изучение каолина месторождения Журавлиный Лог. Часть 1. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 85–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6656.
21. **Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Денисова О.П., Сидоренко И.Н.** Физико-химическое изучение каолина месторождения Журавлиный Лог (Россия). Часть 2. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 46-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6886.
22. **Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Артюшин А.С., Садкова К.С.** Синтез алюмофосфатной связки: влияние реакционной способности гидроксида алюминия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 9. С. 126-133. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7108.
23. **Aroke U.O., Abdulkarim A., Ogubunka R.O.** Fourier-transform Infrared Characterization of Kaolin, Granite, Bentonite and Barite. *ATBU J. Environmental Technol.* 2013. V. 6. N. 1. P. 42-53.
24. **Khabbouchi M., Hosni K., Zidi R., Srasra E.** Structural, conductive and dielectric properties of silicon phosphate SiP₂O₇ synthesis from activated clay. *Applied Clay Science.* 2019. V. 178. Art. 105139. DOI: 10.1016/j.clay. 2019. 105139.
18. **Djobo J.N.Y., Stephan D.** Understanding the binder chemistry, microstructure, and physical properties of volcanic ash phosphate geopolymer binder. *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. Is. 5. P. 3226-3237. DOI: 10.1111/jace.18333
19. **Xu C., Jing H., Liu F., Zhang Z.** The multi-objective optimization and mix parameter evaluation of one-part alkali-activated grouting material. *Journal of Cleaner Production.* 2024. V. 448. Art. 141638. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2024. 141638
20. **Filatova N.V., Kosenko N.F., Denisova O.P., Sadkova K.S.** The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin. Part 1. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 85-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6656.
21. **Kosenko N.F., Filatova N.V., Denisova O.P., Sidorenko I.N.** The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin. Part 2. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 46-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6886.
22. **Filatova N.V., Kosenko N.F., Artyushin A.S., Sadkova K.S.** An aluminum-phosphate binder synthesis: the effect of the aluminum hydroxide reactivity. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 126-133. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7108.
23. **Aroke U.O., Abdulkarim A., Ogubunka R.O.** Fourier-transform Infrared Characterization of Kaolin, Granite, Bentonite and Barite. *ATBU J. Environmental Technol.* 2013. V. 6. N. 1. P. 42-53.
24. **Khabbouchi M., Hosni K., Zidi R., Srasra E.** Structural, conductive and dielectric properties of silicon phosphate SiP₂O₇ synthesis from activated clay. *Applied Clay Science.* 2019. V. 178. Art. 105139. DOI: 10.1016/j.clay. 2019. 105139.

Поступила в редакцию 10.07.2024
 Принята к опубликованию 01.11.2024
 Received 10.07.2024
 Accepted 01.11.2024