

**Резюмета на всички публикации след защита на дисертацията
на д-р инж. Александър Николов**

1 Nikolov, A, Rostovsky, I., Nugteren, H. Geopolymer materials based on natural zeolite. Case Studies in Construction Materials, 6, Elsevier BV, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2017.03.001>, SJR (Scopus):0.584 Q2 (Scopus)

One of the potential raw materials for preparation of geopolymers is the natural zeolite. In the present report, the used natural zeolite (clinoptilolite) is from huge deposit near Beli Plast, Bulgaria. Geopolymer pastes and mortars are prepared by using three different alkaline activators—sodium hydroxide, sodium silicate and sodium carbonate. The hardened geopolymers are tested for determination of mechanical properties by traditional standardized methods. The structure and the composition of the materials are studied by direct physical methods—X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA and TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The results show variable degree of dissolutions of the raw zeolite material when using different activators and formation of solid geopolymer materials with qualitatively different structure. Despite its relatively low compressive strength, geopolymers based on natural zeolite cured at room temperature and used as coating, show very good adhesion to concrete.

Една от потенциалните суровини за получаване на геополимери е природния зеолит. В представеното изследване е използван природен зеолит (клиноптилолит) находище близо до Бели пласт, България. Приготвени са геополимерни паста и разтвори чрез използване на три различни алкални активатора - натриев хидроксид, натриев силикат и натриев карбонат. Втвърдените геополимери са изпитани за определяне на механични свойства по традиционни стандартизирани методи. Структурата и съставът на материалите са изследвани с директни физични методи - рентгенова дифракция (XRD), термичен анализ (DTA и TGA) и сканираща електронна микроскопия (SEM). Резултатите показват различна степен на разтваряне на суровия зеолитен материал при използване на различни активатори и образуване на твърди геополимерни материали с качествено различна структура. Въпреки сравнително ниската си якост на натиск, геополимерите на базата на естествен зеолит, втвърдени при стайна температура и използвани като покритие, показват много добра адхезия към бетона.

2 Nikolov, A, Rostovsky, I., Nugteren, H.. Natural and calcined zeolite (metazeolite) based geopolymers. ГЕОНАУКИ / PROCEEDINGS OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY, 2017, ISSN:1313-2377, Национално неакадемично издателство

In order to increase the reactivity as geopolymer precursor the natural zeolite was thermally treated at 900 °C. The raw and meta- zeolite were mixed with hardener to prepare two series of geopolymer specimens (GZ and GM). The calcination of the natural zeolite at 900°C leads to full dehydroxylation and amorphization of the clinoptilolite structure, converting the zeolite to metazeolite. Using metazeolite as geopolymer precursor the final geopolymer is X-ray amorphous and density and compressive strength were increased. The shrinkage which is main issue in high silica geopolymers was reduced twice. In practice more valuable and economic is to calcine the zeolite at lower temperature preserving partially

the beneficial properties like ion exchange and sorptivity of the clinoptilolite but still increase in some extend the reactivity.

С цел да се увеличи реактивността природен зеолите като геополимерен прекурсор, естественият зеолит е термично обработен при 900 °C. Суровият и метазеолитът се смесват с активиращ разтвор, за да се подготвят две серии геополимерни проби (GZ и GM). Калцинирането на естествения зеолит при 900°C води до пълно дехидроксилизиране и аморфизиране на структурата на клиноптилолита, превръщайки зеолита в метазеолит. Използвайки метазеолит като прекурсор на геополимера, крайният геополимер е рентгеново аморфен и плътността и якостта на натиск са значително по-високи. Съсхваването, което е основният проблем при геополимерите с високо съдържание на силициев диоксид, се намалява около два пъти. На практика вероятно по-ценно и икономично би било зеолитът да се калцинира при по-ниска температура, като частично се запазват полезните свойства като йонообмен и сорбционна способност на клиноптилолита, но все пак се повишава в известна степен реактивността.

3 Nikolov, A, Rostovsky, I., Sodium-Silicate Geopolymers based on Natural Zeolite – Clinoptilolite. Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, 70, 12, 2017, SJR (Scopus):0.21, JCR-IF (Web of Science):0.233 Q2 (Web of Science)

The influence of different modulus ($MR=SiO_2/Na_2O= 2\div 3$) sodium silicate solutions was examined on geopolymer pastes based on natural zeolite consist mostly of clinoptilolite. Basic physical and mechanical properties of the samples were determined and the structure were investigated using XRD and FTIR. The results showed that geopolymers based on natural zeolite possess slow rate of strength gain at room temperature. With increasing the modulus (MR) geopolymers samples possess higher rate of strength gain, but lower final strength (fig.1). Due the crystallinity of natural zeolite the alkali concentration of used sodium silicate reagents was not sufficient to dissolve the raw material and induce high degree of polycondensation. Using sodium silicate with MR above 2 leads to certain quantity unreacted clinoptilolite which preserves the beneficial properties of the clinoptilolite *per se*.

Влиянието на различни по модул ($MR=SiO_2/Na_2O= 2\div 3$) разтвори на натриев силикат е изследвано върху геополимерни пасти на базата на естествен зеолит (клиноптилолит). Определени са основните физични и механични свойства на пробите, а структурата е изследвана с помощта на XRD и FTIR. Резултатите показват, че геополимерите на базата на естествен зеолит бавно набират якост при стайна температура. С увеличаване на модула (MR) геополимерните проби имат по-висока скорост на нарастване на якостта, но по-ниска крайна якост (фиг.1). Алкалната концентрация на използваните натриеви силикатни реагенти не е достатъчна, за да разтвори суровината и да предизвика висока степен на поликондензация. Използването на натриев силикат с MR над 2 води до определено количество нереагирал клиноптилолит, което запазва полезните свойства на клиноптилолита *per se*.

4 Nikolov, A., Barbov, B., Lightweight geopolymer based on fly ash. Review of the Bulgarian Geological Society, 79, 3, 2018, ISSN:0007-3938, 23-24 Без JCR или SJR – индексирани в WoS или Scopus (Web of Science)

The aim of the present study is to demonstrate that local fly ash from TPP could be used for production of geopolymers. A lightweight porous geopolymer was prepared which could find applications in building and construction industry as fire-resistant, thermal and sound insulation products. After the preliminary tests it can be concluded that mixing fly ash from TPP Maritsa East 2 with a suitable activating solution a hardened geopolymer material was obtained. The resulting geopolymer pastes were characterized by a partially amorphous structure and a relatively large porosity. Lightweight geopolymers could be also successfully prepared. The fire torch test indicates the potential as fire-resistance materials.

Целта на настоящото изследване е да демонстрира, че местна летяща пепел от ТЕЦ може да се използва за производство на геополимери. Изготвен е лек порест геополимер, който може да намери приложение в строителната индустрия като огнеустойчиви, топло- и звукоизолационни продукти. След предварителните тестове може да се заключи, че при смесване на летлива пепел от ТЕЦ Марица-изток 2 с подходящ активиращ разтвор е получен втвърден геополимерен материал. Получените геополимерни пасти се характеризират с частично аморфна структура и относително голяма порьозност. Леките геополимери също могат да бъдат успешно получени. Предварителен тест с газова горелка показва потенциала като огнеустойчиви материали.

5 Nikolov, A., Titorenkova, R., Nikolov, V., Delcheva, Z., Characterization of a novel geopolymer based on acid-activated fayalite slag from local copper industry. Bulgarian Chemical Communications, 50, Special Issue F, 2018, 54-61. ISI IF:0.238 Q4 (Web of Science)

In the present study the copper smelter slag from the Aurubis enterprise (Pirdop, Bulgaria) was used as geopolymer precursor. The X-ray fluorescence and powder diffraction analysis showed that the slag contains significant amount of iron, presented by the minerals fayalite and magnetite. The slag was activated with phosphoric acid solution to prepare fresh geopolymer paste. Rapid exothermic reaction took place and the material hardened in minutes. The obtained inorganic polymer material was characterized by XRD, FTIR, DSC and Mossbauer spectroscopy. In conclusion, our study shows that the waste slag from local copper industry could be used as a potential geopolymer precursor to produce building materials. This novel method could reduce the huge amounts of fayalite slag generated during the last decades.

В настоящето изследване като геополимерен прекурсор е използвана шлаката от производството на мед от предприятието Аурубис (Пирдоп, България). Шлакът съдържа значително количество желязо, представено от минералите фаялит и магнетит. Шлакът е активиран с разтвор на фосфорна киселина, за да се получи геополимерна паста. Протича бърза екзотермична реакция и материалът се втвърдява за минути. Полученият неорганичен полимерен материал е характеризиран с XRD, FTIR, DSC и Mossbauer спектроскопия. В заключение, нашето проучване показва, че отпадъчната шлака от местната медна промишленост може да се използва като потенциален геополимерен прекурсор за производство на строителни материали. Този нов метод може да намали огромните количества фаялитна шлака, генерирана през последните десетилетия.

6 **Николов, А.. Геополимери на основа естествен зеолит за приложение в строителството. Състав, структура, свойства. онлайн, 2018, ISBN:978-619-188-201-4, 185 Друго (Друга база (не влиза в К2))**

The aims of the research are to create a new class of geopolymer material based on natural zeolite with potential application in construction, to study the properties of the new geopolymer and to optimize the composition in order to achieve certain physical and mechanical properties, to create scientific and practical preconditions for the use of this innovative material in construction practice.

The study begins with selection of appropriate activator. Initially three types of activating solutions are studied- water solutions of sodium silicate, sodium hydroxide and sodium carbonate. It was found that geopolymer based on water glass is characterized by highest mechanical properties and densest structure. Samples were analyzed by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, mercury porosimetry, computed X-Ray tomography, differential thermal analysis and etc. The study of the influence of the modulus of a water-soluble glass shows that by increasing the modulus, geopolymer accumulate faster strength, but the final strength is higher with the use of low modulus waterglass. In the use of NaOH for an activator in optimum concentration 12M-14M, the structure of the hardened geopolymer is amorphous, which is typical for the geopolymers.

Due to its high specific surface zeolite possesses high water demand and the fresh geopolymer mixture is characterized by excellent adhesive and cohesive properties. In all geopolymer samples in varying degrees, there is a significant volume changes. Part of the samples activated with water-soluble glass and sodium hydroxide, have a dense surface layer featuring a high hardness. Geopolymer-based natural zeolite have significant porosity due to air entrainment effect of natural zeolite. The reason for the air entrainment is highly developed micro and mesopores in the zeolite, after dehydration and rehydration of zeolite nitrogen is released in the form of gas bubbles. Dehydrated natural zeolite can be used successfully as an air entraining agent.

It was found that the addition of various aggregates and fillers leads to a decrease in compressive strength, but visibly reduce the shrinkage of the material. Addition of gypsum leads to flash set, accompanied by a large water consumption, which makes the fresh mix dry and lean unfit for processing.

The addition of small amounts of polymer modifiers (caprolactam, epoxy, styrene-butadiene) to the silicate activated geopolymer pastes leads to decrease in compressive strength and tensile strength of the tested compositions between 25% and three times. When using epoxy resin and styrene-butadiene there is reduction in water absorption.

Geopolymer-based on natural zeolite has excellent adhesion to concrete surface. The cohesive strength is about 2.6 MPa, which makes geopolymer based on natural zeolite suitable for coatings and plasters. Applied in thin layers, the material does not form cracks from shrinkage. If the layer is thicker cracks can occur, which can be avoided by the addition of short polypropylene microfibres.

The optimum calcination temperature of the natural zeolite as a geopolymer precursor is 900°C. Calcined at this temperature, the zeolite of .Beli Plast is called "metazeolite" and is characterized by a maximum amount of amorphous / active phase. Calcination of the main raw material (zeolite) leads to significant improvement of the mechanical properties and microstructure of geopolymer. Metazeolite has a significantly lower water consumption of the natural zeolite and the fresh geopolymer mixture with

metazeolite shows a pronounced thixotropy, allowing consolidation of the mixture. The effect of potassium activators (potassium hydroxide and potassium silicate) and sodium aluminate is also studied. The geopolymer activated by potassium silicate shows the highest strength and the densest structure. The 28-days compressive strength is 25,5MPa for geopolymer based on natural zeolite and 43,11MPa - on metazeolite. When using aluminate activator, the shrinkage of the hardened geopolymer is significantly reduced. The usage of industrial waste solution as an activator is studied and the results show that there is no significant difference between the use of waste industrial sodium aluminate solution and chemical degree sodium aluminate.

Целите на изследователския труд са създаване на нов клас геополимери, на основа естествен зеолит с потенциално приложение в строителството; да се изследват свойствата на получените нови геополимери и да се оптимизира на състава им, с оглед постигане на определени физико-механични показатели; да се създадат научни и научно-приложни предпоставки за приложение на този иновативен материал в строителната практика.

Изследването започва с избор на целесъобразен алкален активатор. Първоначално са изследвани три вида активиращи разтвори - водни разтвори на натриев силикат, натриева основа, натриев карбонат. Установено е, че с най-високи механични свойства и плътна структура, се отличават геополимерите на база водоразтворимо стъкло. Пробите са анализирани с рентгено-фазов анализ, сканираща електронна микроскопия, живачна порометрия, компютърна томография, диференциално термичен анализ и др. При анализа на влиянието на модула на водоразтворимо стъкло бе установено, че при използване на високомодулно стъкло, геополимерите натрупват по-бързо якост в началния период на втвърдяване (28 дни), а при нискомодулно водно стъкло се постига по-висока крайна якост. Оптималната концентрация на активиращ разтвор на база натриева основа е 12М-14М, при което структурата на втвърдения геополимер е аморфна (типична за геополимерите).

Поради високата си специфична повърхнина зеолита притежава силна водопотребност, като прясната геополимерна смес се характеризира с отлична адхезивни и кохезивни свойства. При всички геополимерни проби, макар и в различна степен, се наблюдава значителни обемни изменения. Част от пробите, активирани с водоразтворимо стъкло и натриева основа, имат по-плътен повърхностен слой, отличаващ се с голяма твърдост. Геополимерите на база естествен зеолит притежават значителна порьозност, поради въздуховъвличащия ефект на естествения зеолит. Причината за въздуховъвличането е силно развитата микро и мезопориозност на зеолита, като след дехидратация и рехидратация на зеолита се отделя азот, който формира въздушни балончета газ в сместа. Дехидратиран естествен зеолит може да се използва успешно като въздуховъвличащ агент.

При изследване на геополимерни разтвори бе установено, че влагането на различни добавъчни материали и пълнители води до известно понижаване на якостта на натиск, но видимо намалява съсъхването на материала. Установено бе, че при добавянето на гипс се наблюдава бързо свързване, водещо до увеличена водопотребност, което прави смесите сухи и постни, негодни за обработване.

При влагането на малки количества полимерни модификатори (типични за циментовите композити) към геополимерни пасти, активирани с водоразтворимо стъкло, се наблюдава спад в

якостта на натиск и опън на изследваните състави между 25% и три пъти. При употребата на епоксидна смола и стирен-бутадиен се наблюдава известно намаляване на водопопиваемостта.

Геополимерите на база естествен зеолит притежават отлична адхезия към бетонна повърхност, като стойността на силата на сцепление е около 2,6 МПа, което ги прави подходящи за шпакловки и мазилки. Нанесен на тънки пластове (до 1mm), материала не образува пукнатини от съсъхване. При нанасяне на по-дебели пластове е възможна появата на пукнатини, което може да се избегне чрез добавянето на полипропиленови микрофибри.

Установено е, че оптималната температура на калциниране на зеолита като геополимерна суровина е 900°C. При тази температура, се получава т.нар. "метазеолит", който се характеризира с максимално количество аморфна/активна фаза. Калцинирането на основната суровина (зеолит) води до значително подобряване на механичните показатели и микроструктурата на геополимерите. Метазеолитът има значително по-ниска водопотребност от естествения зеолит, като прясната геополимерна смес проявява ясно изразена тиксотропия, позволявайки лесно уплътняване. Изследвано е влиянието и на калиеви активатори (калиева основа и калиев силикат), както и на натриев алуминат върху свойствата на геополимерите. С най-висока якост и най-плътна структура се характеризират геополимерите, активирани с калиев силикат, като якостта на натиск на 28 ден е 25,5 МПа за геополимер с естествен зеолит и 43,11 МПа с метазеолит. При употребата на алуминатни активатори, намалението на обема на втвърдения геополимер е значително по-малко. Проучена е възможността за употребата на отпаден индустриален разтвор като активатор, а получените резултати показват, че няма съществена разлика между употребата на отпаден индустриален разтвор на натриев алуминат и натриев алуминат с химическа чистота.

7 Николов, А.. Природен зеолит- потенциална суровина за геополимерни материали с приложение в строителството. Минно дело и геология, 2018, ISSN:0861-5713 Национално академично издателство (Друга база (не влиза в K2))

Природен зеолит от находището до с. Бели Пласт, България, е използван за синтезиране на геополимери. Определени са основни физични и механични свойства. Част от пробите са изследвани с прахов рентгено-фазов анализ (XRD), сканираща електронна микроскопия и компютърна томография. Втвърдения геополимер се характеризира с достатъчна якост на натиск и отлична адхезия към бетон. На 28 ден е определена якост на натиск - $25,5 \pm 2,6$ МПа, при обемна плътност на пробите $1,59 \text{ g/cm}^3$. Втвърдяването на материала е съпроводено с значително съсъхване, но въпреки това нанесен на тънки слоеве материала не се напуква. Определена е силата на сцепление на геополимерна паста върху бетонна повърхност. Разрушаването е почти изцяло кохезионно през шпакловката. Получената стойност за силата на сцепление – състав с фибри: 2,85 МПа; състав без фибри – 2,44 МПа. Пробно тяло от изготвени геополимери е изследвано чрез компютърна томография. От процентното разпределение на порите по размери се забелязва, че около 80% от порите са с размери между $60 \mu\text{m} \div 1 \text{ mm}$. Голяма част от тези пори вероятно са образувани в следствие на наблюдаваното въздуховъвличане. След проведените изследвания може да се заключи, че природния зеолит от находището близо до с. Бели пласт е потенциална суровина за приготвяне на геополимерни материали. След смесването на подходящ алкален втвърдяващ разтвор се получава втвърден продукт, който се характеризира с достатъчна якост на натиск и отлична адхезия към бетонни повърхности. Сериозен недостатък на получените

геополимери е значителното съсъхване. Въпреки това нанесен на тънки слоеве (до 2mm) материала не се напуква. Все пак съсъхването може да се контролира чрез добавянето на инертни пълнители и фибри.

Natural zeolite from the deposit near the village of Beli Plast, Bulgaria, was used to synthesize geopolymers. Basic physical and mechanical properties are determined. The samples were examined by powder X-ray phase analysis (XRD), scanning electron microscopy and computed X-ray tomography. The hardened geopolymer is characterized by sufficient compressive strength and excellent adhesion to concrete. On the 28th day, the compressive strength was determined - 25.5 ± 2.6 MPa, with a bulk density of the samples of 1.59 g/cm^3 . Hardening of the material is accompanied by significant shrinkage, but despite this, applied in thin layers, the material does not form cracks. The adhesive strength of geopolymer paste on a concrete surface was determined. The destruction is almost entirely cohesive through the geopolymer. The obtained value for the adhesion strength - composition with fibers: 2.85 MPa; composition without fiber - 2.44 MPa. A cubic specimen of prepared geopolymers was investigated by computed tomography. From the percentage distribution of pores by size, it is observed that about 80% of the pores are between $60 \mu\text{m} \div 1 \text{ mm}$ in size. A large part of these pores was probably formed as a result of the observed air entrainment. After the research, it can be concluded that the natural zeolite from the deposit near the village of Beli Plast is a potential raw material for the preparation of geopolymer materials. After mixing a suitable alkaline hardening solution, a hardened product is obtained, which is characterized by sufficient compressive strength and excellent adhesion to concrete surfaces. A serious drawback of the obtained geopolymers is significant shrinkage. However, when applied in thin layers (up to 2mm), the material does not crack. However, drying can be controlled by the addition of inert fillers and fibers.

8 Nikolov, A., Nugteren, H., Petrov, O., Rostovsky, I., Petrova, T., Delcheva, Z.. Synthesis of natural zeolite agglomerates: clinoptilolite-based geopolymers through aluminate activation. Clay Minerals, 54, 4, Walter de Gruyter GmbH, 2019, DOI:doi:10.1180/clm.2019.52, 393-400. SJR (Scopus):0.415, JCR-IF (Web of Science):1.787 Q3 (Web of Science)

Natural zeolite (clinoptilolite)-based geopolymers were synthesized using alkali aluminate solution, including aluminate anodizing waste solution. The effect of calcination of the clinoptilolite sample at 900°C was investigated. The samples were studied by powder X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy and N_2 -specific surface area. The alkali aluminate-activated clinoptilolite geopolymers are characterized by satisfactory compressive strength (up to 37 MPa), low density and acceptable shrinkage. The clinoptilolite geopolymer obtained contains an X-ray amorphous phase and newly formed phillipsite and zeolite NaP. The presence of zeolite phases in the geopolymer agglomerate could be beneficial in products with specific qualities and properties, such as ion exchange, passive cooling, antimicrobial activity, etc.

Геополимери на базата на естествен зеолит (клиноптилолит) са синтезирани с помощта на разтвор на алкален алуминат, включително отпадъчен разтвор от производство на алуминиеви детайли. Изследван е ефектът от калцинирането на пробата от клиноптилолит при 900°C . Пробите са изследвани чрез прахова рентгенова дифракция, термичен анализ, сканираща електронна микроскопия и N_2 -специфична повърхностна площ. Алкално-алуминатно активираните клиноптилолитни геополимери се характеризират със задоволителна якост на натиск (до 37 MPa),

ниска плътност и приемливо свиване. Полученият клиноптилолитов геополимер съдържа рентгенова аморфна фаза и новообразуван филипсит и зеолит NaP. Наличието на зеолитни фази в геополимерния агломерат може да бъде от полза в продукти със специфични качества и свойства, като йонообмен, пасивно охлаждане, антимикробна активност и др.

9 Nikolov, A.. Geopolymers based on Bulgarian raw materials – preliminary studies. INTERNATIONAL Scientific Journal Machines. Technologies. Materials, XIII, 2, Scientific Technical Union of Mechanical Engineering Industry, 2019, 97-100 Национално академично издателство

The geopolymers are novel class of inorganic polymer materials consist of chains, sheets or networks made of covalently bonded mineral molecules. The main precursors of the geopolymers are reactive aluminosilicate material and hardener solution. Various suitable raw materials are located in Bulgaria. The present paper shows successful examples of geopolymers based on Bulgarian raw materials – fly ash, metakaolin, natural zeolite and iron-rich waste from copper industry. The properties and structure of the prepared geopolymers greatly depend on the composition and type of the raw material, as well as concentration and type of the activator solution. The results show the potential of geopolymers based on Bulgarian raw materials as building materials.

Геополимерите са нов клас неорганични полимерни материали, състоящи се от вериги или мрежи, направени от ковалентно свързани минерални молекули. Основните прекурсори на геополимерите са реактивен алумосиликатен материал и активиращ разтвор (втвърдител). В България се намират различни подходящи суровини за производство на геополимери. Настоящата статия показва успешни примери за геополимери на основата на българска суровина – летяща пепел, метакаолин, естествен зеолит и богати на желязо отпадъци от медната промишленост. Свойствата и структурата на геополимерите до голяма степен зависят от състава и вида на суровината, както и от концентрацията и вида на разтвора на активатора. Резултатите показват потенциала на геополимерите на основата на български суровини като строителни материали.

10 Nikolov, A.. Physical properties and powder XRD characterization of fly ash-based geopolymers heated up to 1150 °C. Review of the Bulgarian Geological Society, 80, 3, Българско геологическо дружество, Българска академия на науките, 2019, (Web of Science)

The aim of present study is to examine the physical and structural behaviour of geopolymers based on local fly ash exposed to elevated temperature. The raw material used in the present study was low calcium fly ash from TPP Galabovo AES, Bulgaria. The prepared geopolymer samples were heated after ageing for 180th day in muffle furnace at 400, 800 and 1150 °C. The XRD experiments registered slight shift of the amorphous halo from 20-30 2θ° to 25-35 2θ° after geopolymerization, which is typical for geopolymers in general. The geopolymer pastes based on local coal fly ash were characterised by relatively low density (1.15 g/cm³), high water absorption (20%) and 7.1 MPa compressive strength. The heating to 400 °C was not accompanied with significant phase changes but led to decrease of the compressive strength (–45%) and shrinkage. Further heating to 800 °C and 1150 °C showed increase in mechanical properties to 11.4 MPa and accompanied with crystallization of KAlSiO₄, leucite and nepheline.

Целта на настоящото изследване е да се изследва термичното поведение на геополимери на базата на локална летяща пепел. Суровината, използвана в настоящото изследване, е летяща пепел с ниско съдържание на калций от ТЕЦ Гълъбово AES, България. Пригответените геополимерни проби се нагряват в муфелна пещ при 400, 800 и 1150 °C. Ренгенофазовия анализ показва леко изместване на аморфното хало от 20-30 2θ° до 25-35 2θ° след геополимеризация, което е типично за геополимерите като цяло. Геополимерните пасти на базата на летлива пепел от местни въглища се характеризират с относително ниска плътност (1,15 g/cm³), висока водопоглъщаемост (20%) и якост на натиск 7,1 МПа. Нагряването до 400 °C не е съпроводено със значителни фазови промени, но води до намаляване на якостта на натиск (-45%) и свиване. По-нататъшното нагряване до 800 °C и 1150 °C показва повишаване на механичните свойства до 11,4 МПа и придружено с кристализация на KAlSiO₄, левцит и нефелин.

11 Tzvetanova, Y., Dimowa, L., Tacheva, E., Piroeva, I., Petrov, O., Nikolov, A.. The turquoise-chalcosiderite-planerite solid-solution series in samples from Chala deposit, Eastern Rhodopes. Review of the Bulgarian Geological Society, 80, 3, Bulgarian Geological Society, Bulgarian Academy of Sciences, 2019, ISSN:0007-3938, 48-50. (Web of Science)

The present study aims to show the crystal chemistry of green mineral from the turquoise group from Chala deposit (Spahievo ore field) with particular attention to planerite end-member that was approved by the IMA CNMMN as a revalidated mineral in 1984. The present article reports also mineralogical association, morphology, and some structural data of the samples under investigation. Chemical and XRD analyses have demonstrated that the studied mineral from the turquoise group is composed of a ternary solid solution between turquoise, chalcosiderite and planerite. The crystal chemistry of turquoise is important characteristic to authenticate the provenance regions for archaeological and gemological purposes.

Настоящото изследване има за цел да покаже кристалохимията на зелен минерал от групата на тюркоаза от находище Чала (рудно поле Спахиево) с особено внимание към крайния член на планерита, който е одобрен от IMA CNMMN като повторно валидиран минерал през 1984 г. Настоящата статия докладва също минералогическа асоциация, морфология и някои структурни данни на изследваните проби. Химични и XRD анализи показват, че изследваният минерал от групата на тюркоазите е съставен от трикомпонентен твърд разтвор между тюркоаз, халкосидерит и планерит. Кристалната химия на тюркоаза е важна характеристика за удостоверяване на регионите на произход за археологически и гемологични цели.

12 Николов, А. Синтез и термически свойства геополимеров на основе местной летучей золы. Минеральное разнообразие исследование и сохранение = Mineral diversity research and preservation: международный симпозиум, София: Музей Земята и хората, 2019, ISSN:1313-9231 Национално академично издателство

Геополимеры представляют собой неорганические полимеры, синтезируемые реакцией алюмосиликатного порошка с раствором гидроксида щелочного металла или силиката. Геополимеры обладают превосходными свойствами, такими как хорошая механическая прочность, химическая

стойкость, термическая стойкость и возможность утилизации промышленных отходов. В настоящем исследовании были изучены термические свойства геополимера, приготовленного из местной угольной летучей золы (ТЭС Марица). Геополимерные пасты были синтезированы с использованием гидроксида калия и натриевого жидкого стекла. На 180-й день образец нагревали до 400, 800 и 1150 °С. Плотность, изменение объема, водопоглощение и прочность на сжатие, измеряли до и после воздействия тепла. Плотность получаемых геополимеров зольной пыли относительно низкая по сравнению с обычными цементными пастами. Высокое водопоглощение предполагает хорошо развитую пористость. Нагрев до 400 °С приводит к значительной усадке и снижению прочности на сжатие. Дальнейшее нагревание до 800 оС и 1150 оС показало увеличение механических свойств, сопровождаемое большими уменьшениями объема.

The geopolymers are inorganic polymers synthesized by the reaction of an aluminosilicate powder with alkali hydroxide or silicate solution. They possess superior properties like good mechanical strength, chemical resistance, thermal resistance and possibility of utilization of industrial waste materials. In the present study thermal properties of geopolymer prepared from local coal fly ash (TPP Maritza) was examined. The geopolymer pastes were synthesized using potassium hydroxide and sodium water glass. At 180th day sample was heated to 400, 800 and 1150 °C. Density, volume change, water absorption and compressive strength were measured before and after the heat exposure. The density of the prepared fly-ash geopolymers are relatively low compared to conventional cement pastes. The high water absorption suggests well developed porosity. Heating to 400 oC lead to significant shrinkage and decrease of the compressive strength. Further heating to 800 oC and 1150 oC showed increase in mechanical properties accompanied with high volume changes.

13 Lihareva, N., Petrov, O., Dimowa, L., Tzvetanova, Y., Piroeva, I., Ublekov, F., Nikolov, A.. Ion exchange of Cs⁺ and Sr²⁺ by natural clinoptilolite from bi-cationic solutions and XRD control of their structural positioning. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 323, 3, Springer, 2020, ISSN:0236-5731, DOI:<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07018-7>, 1093-1102. SJR (Scopus):0.36, JCR-IF (Web of Science):1.181 Q2 (Scopus)

Clinoptilolite from Bulgaria was tested for uptake towards Cs⁺ and Sr²⁺ from bi-cationic solutions using batch technique. Contact time and cation concentrations were investigated, revealing minor difference in Cs⁺ sorption from single and mixed solutions but clear difference in Sr²⁺ uptake. Kinetic data were fit with pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir isotherm model provided best description of equilibrium ion-exchange data [q_{max} (mg/g) is 122.7 for Cs⁺ and 21.50 for Sr²⁺]. Desorption experiments show that cesium and strontium ions are retained strongly by clinoptilolite. Rietveld structure refinement showed that approximately four Cs⁺ ions were exchanged versus one Sr²⁺ ion in clinoptilolite.

Клиноптилолитът от България е изследван за поглъщане към Cs⁺ и Sr²⁺ от бикатионни разтвори. Времето и концентрациите на катиони са изследвани, разкривайки малка разлика в сорбцията на Cs⁺ от единични и смесени разтвори, но ясна разлика в поглъщането на Sr²⁺. Кинетичните данни бяха съгласувани с кинетичен модел от псевдо-втори ред. Изотермният модел на Langmuir предоставя най-доброто описание на равновесните йонообменни данни [q_{max} (mg/g) е 122,7 за Cs⁺ и 21,50 за Sr²⁺]. Експериментите с десорбция показват, че цезиевите и стронциевите йони се задържат силно от клиноптилолит. Рафинирането на структурата чрез Rietveld анализ показа, че приблизително четири Cs⁺ йона са били обменени срещу един Sr²⁺ йон в клиноптилолит.

14 Nikolov, A., Nugteren, H., Rostovsky, I.. Optimization of geopolymers based on natural zeolite clinoptilolite by calcination and use of aluminate activators. Construction and Building Materials, 243, Elsevier, 2020, DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118257>, SJR (Scopus):1.49 Q1, не оглавява ранглистата (Web of Science)

Natural zeolite clinoptilolite was calcined at different temperatures (700–1000 C) in order to increase its reactivity as geopolymer precursor. The clinoptilolite structure was completely destructed at 900 °C and the material was called “metazeolite”. Geopolymer pastes were prepared with different SiO₂/Al₂O₃ ratio by using silicate and aluminate activators, including alkaline waste solution from a Dutch aluminium anodizing industry. The prepared geopolymers were cured at 80 C and were characterized by XRD, FTIR and SEM. The metazeolite based geopolymer activated with potassium silicate solution possessed the highest compressive strength (43 MPa ± 4 MPa). The silicate and hydroxide activated geopolymers showed relatively high shrinkage. On the other hand, by using aluminate solutions the shrinkage of geopolymers was significantly decreased. The aluminate activated geopolymer contained newly formed phillipsite and zeolite Na-P. However, there was no significant difference in geopolymer product when using chemical grade aluminate solutions and industrial waste aluminate solutions. The use of alkaline waste solutions is recommended because of economic and environmental benefits.

Естествен зеолит клиноптилолит е калциниран при различни температури (700–1000 °C), за да се повиши неговата реактивност като геополимерен прекурсор. Структурата на клиноптилолита е напълно разрушена при 900 °C и материалът е наречен „метазеолит”. Геополимерните пасты с различно съотношение SiO₂/Al₂O₃ са приготвени чрез използване на силикатни и алуминатни активатори, включително алкален отпадъчен разтвор от холандска индустрия за анодиране на алуминий. Приготвените геополимери се втвърдяват при 80 °C и се характеризират с XRD, FTIR и SEM. Геополимерът на базата на метазеолит, активиран с разтвор на калиев силикат, притежава най-висока якост на натиск (43 MPa ± 4 MPa). Силикатните и хидроксидно активираните геополимери показват относително високо свиване. От друга страна, чрез използване на алуминатни разтвори свиването на геополимерите беше значително намалено. Активираният с алуминат геополимер съдържа новообразуван филипсит и зеолит Na-P. Все пак, няма значителна разлика в геополимерния продукт при използване на алуминатни разтвори с химически клас и алуминатни разтвори на промишлени отпадъци. Използването на отпадни алкални разтвори се препоръчва поради икономически и екологични ползи.

15 Nikolov, A. Alkali and acid activated geopolymers based on iron-silicate fines - by-product from copper industry. International scientific journal “Machines, Technologies, Materials, XIV, Scientific Technical Union of Mechanical Engineering Industry, 2020, ISSN:1313-0226 Национално академично издателство

Geopolymer based on iron-silicate fines (fayalite slag) were synthesized in alkaline and acidic media using activation solution comprised of respectively alkali silicate and phosphoric acid solutions. The raw material consists of fayalite, magnetite and pyroxene which conglomerates in some particles. The alkali activation occurs very slow at room temperature, while acid activation take place very rapid. The acid activated geopolymer binder phase include cracks probably formed by thermal gradient because of the rapid

exothermal reaction. The morphology of the alkali activated geopolymers were presented by porous structure.

Геополимер на базата на желязо-силикатни фини частици (фаялитна шлака) е синтезиран в алкална и кисела среда, като се използва активиращ разтвор, състоящ се съответно от разтвори на алкален силикат и фосфорна киселина. Суровината се състои от фаялит, магнетит и пироксен, който конгломериран в някои частици. Алкалното активиране става много бавно при стайна температура, докато киселинното активиране се извършва много бързо. Киселинно активираната геополимерна свързваща фаза включва пукнатини, вероятно образувани от термичен градиент поради бързата екзотермична реакция. Морфологията на алкално активираните геополимери е представена от сравнително пореста структура.

16 Nikolov, A. Alkali-activated geopolymers based on iron-rich slag from copper industry. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 951, 1, IOP Publishing, 2020, SJR (Scopus):0.2 SJR, непопадащ в Q категория (Scopus)

In the present study geopolymers were prepared using fayalite slag (iron-silicate fines) from copper producing plant (Aurubis Bulgaria AD). The influence of the different concentrations of alkali activator on properties and structure was examined. The prepared geopolymers were characterized by maximal compressive strength of about 27 MPa. The microstructural examination revealed that only small amount of the precursor reacted, but certain amount of ferric iron (Fe^{3+}) participate in the structure of newly formed geopolymer gel.

В настоящото изследване геополимери са синтезирани геополимери с фаялитова шлака (желязо-силикатни частици) от завод за производство на мед (Аурубис България АД). Изследвано е влиянието на различните концентрации на алкален активатор върху свойствата и структурата. Пригответените геополимери се характеризират с максимална якост на натиск от около 27 MPa. Микроструктурното изследване разкрива, че само малко количество от прекурсора реагира, но определено количество желязо (Fe^{3+}) участва в структурата на новообразувания геополимерен гел.

17 Nikolov, A. Novel one-part ferro-phosphate geopolymer cement. Review of the Bulgarian geological society, 81, 3, 2020 (Web of Science)

The present study demonstrates a potential usage of commercial super phosphate (calcium tripolyphosphate) as dry activator for geopolymers based on fayalite slag. Co-grinding ensure proper homogeneity and one-part geopolymer was designed and prepared. By “just-add water” fast setting mixture was obtained. The hardened geopolymer was characterized by compressive strength up to 25 MPa on 14-th day. Further more detailed studies and optimizations are required to design material with more practical significance.

Настоящото проучване демонстрира потенциално използване на комерсиален суперфосфат (калциев триполифосфат) като сух активатор за геополимери на базата на фаялитна шлака. Съвместното смилане гарантира подходяща хомогенност, като това изготвянето на еднокомпонентен геополимер. Чрез метода „просто добави вода“ се получава бързо втвърдяваща

се смес. Втвърденият геополимер се характеризира с якост на натиск до 25 МПа на 14-ия ден. Необходими са допълнителни по-подробни проучвания и оптимизации, за да се проектира материал с по-голямо практическо значение.

18 Николов, А. Геополимери на база отпадъчен фаялит и метакаолин. Сборник доклади XVII Национална младежка научно-практическа конференция 2020, ФНТС, 2020, ISSN:1314-8931 Национално академично издателство (Друга база (не влиза в К2))

Целта на настоящето изследване е да се изследват механичните и физико-химични свойства на геополимери на база фаялитова шлака и метакаолин. Фаялитовата шлака е индустриален отпадък от производството на мед. Резултатите от проведеното изследване показват, че смесването на фаялитова шлака и метакаолин в съотношение 5:1 води до получаване на реактивна смес способна да геополимеризира. Установена е оптимална геополимерна рецепта, при която получените геополимерни разтвори се характеризират с 6.42 МПа якост на опън и 31.2 МПа якост на натиск. Физико-химичните резултати на получените геополимери показват, че фазите фаялит и магнетит остават относителни инертни в процеса на геополимеризация. При нагряване на получения геополимер се наблюдава окисление на желязосъдържащите фази. Това изследване демонстрира свойствата на геополимери на база фаялитова шлака и метакаолин и потенциала им за приложение като строителен материал.

The aim of the present study is to investigate the mechanical and physico-chemical properties of geopolymers based on fayalite slag and metakaolin. The results of the research show that the mixing of fayalite slag and metakaolin in a ratio of 5:1 result in a reactive mixture capable of geopolymerization. An optimal geopolymer recipe was established, in which the obtained geopolymer solutions were characterized by 6.42 MPa tensile strength and 31.2 MPa compressive strength. The physico-chemical results of the obtained geopolymers show that fayalite and magnetite phases remain relatively inert in the geopolymerization process. When the obtained geopolymer is heated, oxidation of the iron-containing phases is observed. This study demonstrates the properties of geopolymers based on fayalite slag and metakaolin and their potential for application as a construction material.

19 Gurova, M., Andreeva, P., Nikolov, A., Barbov, B., Kostadinova-Avramova, M.. Heat alterations of flint artefacts: archaeological evidence, experiments and analyses.. Bulgarian e-Journal of Archaeology, 1, 10, FUBULAR, 2020, ISSN:1314-5088, 111-141 Индексирано в ERIH+

Heat treatment of flint and other knappable materials has been recognized among prehistoric archaeological lithics, leading to a wide range of experiments and archaeometric analyses. The aim of these analyses was to shed light on the mechanical and chemical changes that occur in lithics (flints) subjected to heat treatment, some of which remain poorly understood. This paper does not focus on intentional heat treatment of lithics in its technological aspect – for enhancing the debitage/flaking properties of the raw material. Our scientific goal was to record and document the various changes that occurred in different flint artefacts subjected to heat and to apply the observations to several well-illustrated case-studies of artefacts from archaeological contexts with recognizable stigmata of heat treatment. To achieve a better understanding of the factors and processes that produce alterations we

used a range of analytical techniques: micropetrography, microstructural analysis (powder X-Ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) with interesting results.

Топлинната обработка на кремък и други дялащи се материали е била използвана в праисторията. Това води до широк спектър от експерименти и археометрични анализи. Целта на тези анализи е да се хвърли светлина върху механичните и химичните промени, които настъпват в кремъци, подложени на топлинна обработка, някои от които остават слабо разбрани. Тази статия не се фокусира върху преднамерената топлинна обработка на кремъка в нейния технологичен аспект – за подобряване на свойствата на дялане/лющене на суровината. Нашата научна цел е да запишем и документираме различните промени, настъпили в различни кремъчни артефакти, подложени на топлина, и да приложим наблюденията към няколко добре илюстрирани казуси на артефакти от археологически контекст с разпознаваеми следи от топлинна обработка. За да постигнем по-добро разбиране на факторите и процесите, които предизвикват промени, ние използвахме набор от аналитични техники: микропетрография, микроструктурен анализ (прахова рентгенова дифракция (XRD) и инфрачервена спектроскопия с преобразуване на Фурие (FTIR) с интересни резултати.

20 Nikolov, A., Barbov, B., Tacheva, E.. Geopolymer mortars based on natural zeolite. Review of the Bulgarian Geological Society, 82, 3, BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY, 2021, ISSN:0007-3938, DOI:<https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2021.82.3.25>, 25-27. JCR- Без JCR или SJR – индексирани в WoS или Scopus (Web of Science)

Geopolymers based on Bulgarian natural zeolite (clinoptilolite) were synthesized using alkaline activators in order to prepare plaster/render mortar. The influence of the alkali concentrations of the activator solution was examined in regard to tensile strength and adhesion to concrete. Microstructure of the obtained geopolymer pastes was analysed by XRD, FTIR, SEM. Geopolymers based on Bulgarian natural zeolite clinoptilolite possess significant adhesive strength to concrete surface. The highest adhesive strength (> 2,3 MPa) was obtained with following geopolymer molar composition: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O} = 0.31$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11.01$. The pre-treatment of the concrete surface with water glass increases the adhesive strength by 50%. The geopolymer paste contains areas of unique interlocking structure of clinoptilolite crystals and geopolymer gel. The present study showed promising potential of the geopolymers as coating material for concrete.

Геополимери на базата на български природен зеолит (клиноптилолит) са синтезирани с помощта на алкални активатори за приготвяне на разтвори/мазилки. Влиянието на алкалните концентрации на разтвора на активатора е изследвано по отношение на якостта на опън и адхезията към бетона. Микроструктурата на получените геополимерни пасты е анализирана чрез XRD, FTIR, SEM. Геополимерите на база български природен зеолит клиноптилолит притежават значителна адхезивна якост към бетонова повърхност. Най-високата адхезивна якост (> 2,3 MPa) се получава при следния моларен състав на геополимера: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O} = 0.31$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 11.01$. Предварителната обработка на бетонната повърхност с водно стъкло повишава якостта на сцепление с 50%. Геополимерната паста съдържа участъци с уникална взаимосвързана структура от клиноптилолитни кристали и геополимерен гел. Настоящото проучване показва обещаващ потенциал на геополимерите като покривен материал за бетон.

21 Nikolov, A.. Characterization of geopolymer based on fayalite waste and metakaolin with standard consistence. Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences, 74, 10, 2021, 1461-1468. SJR (Scopus):0.244, JCR-IF (Web of Science):0.378 Q2 (Web of Science)

In the present study high strength geopolymer pastes based on fayalite waste and metakaolin were synthesized. The influence of the water to solid ratio to the consistence, water absorption and compressive strength were evaluated. The series with standard Vicat consistence showed 80.3 MPa and 101.5 MPa compressive strength, on the 28th and the 90th day, respectively. The physicochemical properties of the geopolymer were examined by XRD, DSC/DTG/TG and SEM. The results demonstrate a potential utilization of the fayalite waste for production of geopolymer materials with application in construction industry.

В настоящото изследване бяха синтезирани високоякостни геополимерни паста на базата на отпадъци от фаялит и метаклоин. Установено е влиянието на съотношението вода към твърдо вещество върху консистенцията, водопоглъщането и якостта на натиск. Серията със стандартна консистенция на Vicat показва 80,3 MPa и 101,5 MPa якост на натиск, съответно на 28-ия и 90-ия ден от замесване. Физикохимичните свойства на геополимера са изследвани чрез XRD, DSC/DTG/TG и SEM. Резултатите демонстрират потенциално използване на отпадъците от фаялит за производство на геополимерни материали с приложение в строителната индустрия.

22 Tarassov, M., Tarassova, E., Benderev, A., Stavrev, A., Tacheva, E., Nikolov, A., Trayanova, M.. Tungsten in soils, sediments and waters in the area of the Grantcharitsa tungsten deposit, Western Rhodopes, Bulgaria. Geologica Macedonica, 5, Macedonian Geological Society, 2021, ISBN:ISBN 978-608-244-829-9, 191-195 Международно академично издателство (Scopus)

The paper reports the results of studying the content, distribution and forms of occurrence of W in the oxidation zone, soils, stream sediments and waters, drainage waters and their precipitates in the area of the Grantcharitsa deposit, Bulgaria. It is currently not developed, although is one of the largest deposits of W in Europe. Scheelite, secondary tungsten minerals (iron-containing meymacite, tungstite, hydrotungstite, hydrokenoelsmoreite) and W-enriched goethite and hematite are the most typical W carriers in the oxidation zone of the deposit. It is found that, the soils covering the deposit and its oxidation zone although being enriched in W up to 70–80 ppm contains only a small amount of tungsten minerals – ferrihydrite is considered the main carrier of W. For W in the soils there is a pronounced zonal distribution – the highest contents are typical for the upper parts (topsoil) of the soils. In the stream sediments the content of W is 20–60 ppm and mainly is related to the presence of scheelite – the contents of W are higher in the areas of abandoned prospecting galleries. All waters (surface, underground and drainage) in the area of the deposit are with low salinity – 70–120 mg/L. The surface waters are poor in W <1 µm/L while in the underground waters the W content reaches 20 µm/L. Drainage waters are with variable content of W – 0.01–3 µm/L which is actively removed from the water by newly formed low crystalline ferric iron oxide/hydroxide precipitates. It is concluded that the geochemical behavior of W in the area of the deposit is closely associated with the behavior of Fe – from decomposition of the primary scheelite and formation of the secondary W minerals to intensive sorption of W and purification of waters by low crystalline ferric iron oxide phases.

В статията са представени резултатите от изследване на съдържанието, разпространението и формите на проява на W в зоната на окисление, почвите, речните наноси и водите, дренажните води и техните утайки в района на находище Грънчарица, България, което в момента не се разработва, въпреки че е едно от най-големите находища на W в Европа. Шеелит, вторични волфрамови минерали (желязосъдържащ меймацит, волфрам, хидроволфрам, хидрокеноелсморит) и обогатен с W гьотит и хематит са най-типичните преносители на W в окислителната зона на находището. Установено е, че почвите, покриващи находището и неговата окислителна зона, въпреки че са обогатени с W до 70–80 ppm, съдържат само малко количество волфрамови минерали – ферихидритът се счита за основен носител на W. За W в почвите има изразено зонално разпределение – най-високи съдържания са характерни за горните части (почвен слой) на почвите. В речните седименти съдържанието на W е 20–60 ppm и е свързано главно с наличието на шеелит – съдържанието на W е по-високо в районите на изоставени проучвателни галерии. Всички води (повърхностни, подземни и дренажни) в района на находището са с ниска минерално съдържание – 70–120 mg/l. Повърхностните води са бедни на W <1 µm/L, докато в подземните води съдържанието на W достига 20 µm/L. Дренажните води са с променливо съдържание на W – 0,01–3 µm/L, което означава че W се отстранява от водата чрез новообразувани нискокристални утайки железен железен оксид/хидроксид. Направен е изводът, че геохимичното поведение на W в района на находището е тясно свързано с поведението на Fe – от разлагането на първичния шеелит и образуването на вторичните W минерали до интензивна сорбция на W и пречистване на водите с ниско кристално желязо. фази на железен оксид.

23 Nikolov, A., Karamanov, Alexandar. Thermal properties of geopolymer based on fayalite waste from copper production and metakaolin. Materials, 15, (7), MDPI, 2022, DOI:<https://doi.org/10.3390/ma15072666>, 2666. SJR (Scopus):0.63 Q2 (Web of Science)

In the present study, thermal properties of geopolymer paste, based on fayalite waste from copper producing plants and metakaolin, were analyzed. The used activator solution was a mixture of sodium water glass, potassium hydroxide and water with the following molar ratio: $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1.08$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 15.0$ and $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1.75$. High strength geopolymers pastes were evaluated after exposure to 400, 800 and 1150 °C. The physical properties (absolute and apparent density, water absorption) and compressive strength were determined on the initial and the heat treated samples. The phase composition, microstructure and spectroscopic characteristics were examined by XRD, SEM-EDS, FTIR and Mössbauer spectroscopy, respectively. The structure of the heat-treated geopolymers differs in the outer and inner layers of the specimens due to variation in the phase composition. The outer layer was characterized by a reddish color and more rigidity, while the inner core was black and less viscous at elevated temperatures. The results showed that geopolymer pastes based on fayalite are fire-resistant up to 1150 °C. Moreover, after heat treatment at this temperature, the compressive strength increased by 75% to 139 MPa, while water absorption reduced by about 9 times to 1.2%. These improvements are explained with the crystallization of the geopolymer gel to leucite and K,Na-sanidine, and substitutions of Al/Fe in the geopolymer gel and iron phases

В настоящото изследване бяха анализирани термичните свойства на геополимерна паста, базирана на отпадъци от фаялит (от завод за производство на мед) и метакаолин. Използваният активатор е смес от натриево водно стъкло, калиев хидроксид и вода със следното моларно съотношение:

$\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 1.08$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O} = 15.0$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1.75$. Високоякоостните геополимерни пасти са изпитани след излагане на 400, 800 и 1150 °C. Физичните свойства (абсолютна и обемна плътност, водопоглъщаемост) и якостта на натиск са определени на изходните и термично обработените проби. Фазовият състав, микроструктурата и спектроскопските характеристики бяха изследвани съответно чрез XRD, SEM-EDS, FTIR и Mössbauer спектроскопия. Структурата на топлинно обработените геополимери се различава във външния и вътрешния слой на образците поради вариация във фазовия състав. Външният слой се характеризира с червеникав цвят и по-голяма твърдост, докато вътрешното ядро е черно и по-малко вискозно при повишени температури. Резултатите показват, че геополимерните пасти на основата на фаялит са огнеустойчиви до 1150 °C. Освен това, след термична обработка при тази температура, якостта на натиск се увеличава със 75% до 139 МПа, докато абсорбцията на вода намалява с около 9 пъти до 1,2%. Тези подобрения на свойствата се обясняват с кристализацията на геополимерния гел до левцит и K,Na-санидин и заместванията на Al/Fe във фазите на геополимерния гел и желязото

24 Nikolov, A.. Geopolymers based on natural zeolite clinoptilolite with addition of metakaolin. INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS", YEAR XVI, 2, 2022, ISSN:1314-507X, 82-85 Национално академично издателство

Geopolymers based on natural zeolite clinoptilolite and addition of up to 50% metakaolin were synthesized using binary sodium/potassium alkali activator. The influence of metakaolin addition was evaluated on apparent density, water absorption, relative mass loss after watering and microstructure (XRD) of the prepared geopolymers. The addition of metakaolin greatly influenced the physical and mechanical properties of the obtained geopolymers. Minimal/optimal metakaolin addition was estimated to 30% in the respect of sufficient strength (11 MPa) and the high price of metakaolin. The resulted geopolymer based on natural zeolite and metakaolin (30%) contained residual unreacted clinoptilolite which could be beneficial for properties of future geopolymer products. Potential applications of obtained geopolymer-clinoptilolite agglomerates are: waste or radioactive water decontamination, passive cooling systems, plasters in residential buildings, etc.

Геополимери на базата на естествен зеолит клиноптилолит и добавяне на до 50% метакаолин са синтезирани с помощта на бинарен натриев/калиев алкален активатор. Установено е елиянието на добавянето на метакаолин върху плътност, водопоглъщането, относителната загуба на маса след изваряване и микроструктурата (XRD) на приготвените геополимери. Добавянето на метакаолин значително повлиява на физичните и механични свойства на получените геополимери. Минималното/оптималното добавяне на метакаолин е 30% по отношение на достатъчната якост (11 МПа) и високата цена на метакаолина. Полученият геополимер на базата на естествен зеолит и метакаолин (30%) съдържа остатъчен нереагирал клиноптилолит, който може да бъде от полза за свойствата на бъдещи геополимерни продукти. Потенциалните приложения на получените геополимерно-клиноптилолитни агломерати са: имобилизация на отпадъчни или радиоактивни води, системи за пасивно охлаждане, мазилки в жилищни сгради и др.