

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКООСНОВНЫХ И КИСЛЫХ ЗОЛ–УНОСА НА КОМПОЗИЦИОННОМ ВЯЖУЩЕМ И АСПЕКТ СВОБОДНОГО ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

И.С. Муминов, А.А. Акрамов, Г.А. Абдурахманова

Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Композиция на основе высоко- и низкокальциевой золы-уноса, активированная карбонатом натрия, представляет собой эффективную систему бесклнкерного гидравлического вяжущего. В процессе затворения водой создается щелочная среда, инициирующая пуццолановые и гидравлические реакции зольных компонентов. Это приводит к формированию стабильной структуры водостойкого камня, предел прочности которого варьируется в диапазоне 10-20 МПа и выше. Гидротермальная обработка существенно интенсифицирует процесс набора прочности. При этом критически важным остается контроль объемных деформаций, вызванных гидратацией свободного СаО. Масштаб этих деформаций определяется совокупностью факторов: химическим составом золы, её удельной поверхностью и выбранным температурным графиком. Грамотный учет данных параметров позволяет удерживать расширение в рамках нормативных требований. Дополнительным инструментом стабилизации является введение ультрадисперсного кремнезема, который эффективно купирует деструктивные явления даже при использовании грубодисперсных фракций золы с избыточным содержанием свободной извести.

Ключевые слова: зола-уноса, композиционные вяжущие, микрокремнезем, утилизация, оксид кальция, кислая зола, высококальциевая зола, геополмерный бетон.

ТАЪСИРИ ҲОКИСТАРҲОИ АНГИШТСАНГИ БАЛАНДАСОС ВА ТУРШ БА МАВОДҲОИ ПАЙВАСТКУНАНДАИ КОМПОЗИТСИОНӢ ВА ҶАНБАИ ОКСИДИ КАЛСИЙ ДАР ҲОЛАТИ ОЗОД

И.С. Муминов, А.А. Акрамов, Г.А. Абдурахманова

Донишгоҳи техники Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ, ш. Душанбе, Ҷумҳурии Тоҷикистон

Композитсия дар заминаи ҳокистари ангиштсангӣ баландкалсиум ва пасткалсиум, ки бо карбонати натрий ғазол карда шудааст, низоми самарабахши маводи пайвасткунандаи гидравликии беклинкериро ифода мекунад. Ҳангоми омехтакунии бо об муҳити ишқорӣ ба вуҷуд меояд, ки реаксияҳои пуцсоланӣ ва гидравликии чузъҳои ҳокистарро оғоз мебахшад. Ин раванд боиси ташаккули сохтори устувори сангӣ обтобовар мегардад, ки ҳудуди мустаҳкамии он дар доираи 10-20 МПа ва аз он боло тағйир меёбад. Коркарди гидротермалӣ суръати мустаҳкамшавии маводро ба таври назаррас меафзояд. Дар ин росто, назорати деформатсияҳои ҳаҷмӣ, ки дар натиҷаи гидрататсияи СаО-и озод ба амал меоянд, аҳамияти калидӣ дорад. Микёси ин деформатсияҳо аз маҷмӯи омилҳо: таркиби кимиёвии ҳокистар, сатҳи ҳоси он ва речаи интиҳобшудаи ҳарорат вобаста аст. Баҳисобгирии дурусти ин нишондиҳандаҳо имкон медиҳад, ки васеъшавии ҳаҷм дар доираи талаботи меъёрӣ нигоҳ дошта шавад. Ҳамчун воситаи иловагии устуворсозӣ, ворид намудани кремнезёми ультрадисперсӣ истифода мешавад, ки зухуроти харобкунандаро ҳатто ҳангоми истифодаи фраксияҳои дурушти ҳокистар бо миқдори зиёди оҳаки озод самаранок пешгирӣ менамояд.

Калидвожаҳо: ҳокистари ангиштсанг, маводҳои пайвасткунандаи композитсионӣ, микрокремнезем, истифодаи такрорӣ, оксиди калсий, ҳокистари туриш, ҳокистари калсияш баланд, бетони геополмерӣ.

THE IMPACT OF HIGH-CALCIUM AND SILICEOUS FLY ASH ON COMPOSITE BINDERS AND THE ROLE OF FREE CALCIUM OXIDE CONTENT

I.S. Muminov, A.A. Akramov, G.A. Abdurakhmanova

Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan

An effective clinker-free hydraulic binder system is achieved through the sodium carbonate activation of high- and low-calcium fly ash blends. Upon hydration, an alkaline environment is established, triggering the pozzolanic and hydraulic reactivity of the ash constituents. This process results in a stable, water-resistant matrix exhibiting compressive strengths typically ranging from 10-20 MPa or higher. While hydrothermal treatment significantly accelerates strength development, managing volumetric deformations-driven by the hydration of free CaO – remains a critical challenge. The magnitude of such expansion is governed by a synergy of factors, including the chemical profile of the ash, its specific surface area, and the applied curing temperature profile. Precise calibration of these variables ensures that expansion remains within regulatory limits. Furthermore, the incorporation of ultra-fine silica serves as a stabilizing agent, effectively mitigating destructive effects even when utilizing coarse ash fractions with high free lime content.

Keywords: fly ash, composite binders, silica fume, waste recycling, calcium oxide, low-calcium fly ash, high-calcium fly ash, geopolymer concrete.

Введение

Согласно имеющимся данным, объем ежегодной генерации золошлаковых отходов (ЗШО) на тепловых электростанциях Таджикистана на текущий момент превышает 500 тыс. тонн. Общая площадь, занимаемая золоотвалами, достигает 5 тыс. км², что эквивалентно накоплению порядка

1–1,5 млн тонн отходов [1]. Уровень вторичного использования ЗШО в республике остается крайне низким: в строительный сектор и дорожное хозяйство направляется лишь 5–10 % от общего объема [1, 3, 4], несмотря на наличие более позитивных оценок в зарубежной литературе [2]. Учитывая прогнозируемый рост доли угля в энергетическом балансе страны с 26 % до 34–36 % к 2030 году [5], следует ожидать дальнейшей интенсификации процесса накопления золошлаков.

Глобальная практика обращения с золошлаковыми отходами (ЗШО) демонстрирует значительный разброс в показателях их переработки. Крупнейшие генераторы золы, в частности Китай и Индия (производящие ежегодно свыше 100 млн тонн), вовлекают во вторичный оборот около 40–45 % остатков. В западных странах эти цифры существенно выше: в США рециклингу подлежит более 60 % отходов, а во Франции и Германии уровень утилизации перешагнул порог в 80 %. Лидерами в данной сфере остаются Япония, где эффективность достигает 95 %, а также Италия и Скандинавские страны, фактически реализовавшие концепцию безотходного производства (100%) [2]. Основными потребителями техногенного сырья являются строительный и аграрный секторы, природоохранные инициативы, а также наукоемкие производства по экстракции редких металлов и глинозема [1, 6]. Развитию данных технологий за рубежом способствует жесткий фискальный прессинг в виде заградительных тарифов и штрафов за размещение отходов на свалках [1, 3].

В структуре золошлаковых отходов преобладает зола-унос, доля которой достигает 80–85 %. Этот востребованный материал улавливается специальными фильтрами из дымовых выбросов, в то время как меньшая часть состава представлена донным шлаком, оседающим в нижней части установок. Традиционная для отечественной энергетики «мокрая» технология подразумевает слив отходов в виде водонасыщенной смеси в специальные отвалы. Однако для эффективной интеграции золошлаков во вторичный оборот критически важно развивать методы сухого удаления [14]. Современный вектор модернизации ТЭС направлен именно на реализацию таких технических решений.

Значительный потенциал утилизации золы-уноса сосредоточен в производстве закладочных смесей для консервации подземных выработок [7]. Показательным является опыт Великобритании: для ликвидации соляных пустот в Норвиче было использовано около 1,1 млн тонн золы, доставляемой с теплоэлектростанций по железной дороге [8]. Применяемый состав включал 95 % зольного компонента и 5 % цемента, смешанных с рассолом. Стоит подчеркнуть, что британская зола относится к категории кислой (с низким содержанием кальция), в то время как для качественного заполнения шахт более эффективны высококальциевые разновидности [7]. Именно такие, богатые кальцием отходы, преобладают в общей массе золы-уноса на объектах энергетики Таджикистана [1, 15–20].

В современной науке активно рассматриваются перспективы использования золы-уноса, как базового компонента при создании бесцементных (геополимерных) бетонов [9]. Благодаря своим свойствам, высококальциевые модификации золы в таких составах способны выступать в роли автономного гидравлического вяжущего. Однако, ключевым препятствием для их массового внедрения остается избыточное количество свободного оксида кальция (CaO). Процесс его запоздалой гидратации провоцирует масштабные деформации объема, что зачастую ведет к разрушению готового материала. Данный фактор накладывает серьезные ограничения на использование подобного сырья в производстве вяжущих систем [10]. В профильной литературе, в частности в работе [11], представлен подробный анализ методов преодоления этой проблемы. К числу эффективных решений для стабилизации структуры материалов относят предварительное тонкое измельчение золы, а также введение в смесь добавок-модификаторов: микрокремнезема [11, 15–20], молотого стеклобоя [12] или иных продуктов техногенного происхождения.

Согласно результатам исследований [13], комбинирование высококальциевой золы с золой кислого типа способствует значительному улучшению эксплуатационных свойств геополимерного бетона. Наилучшие значения прочности и устойчивости к сульфатной агрессии наблюдаются при эквивалентном соотношении кислых и основных зольных фракций в связующем. Данный эффект обусловлен пуццолановой активностью кислой золы: она вступает в реакцию со свободным CaO , трансформируя его в гидросиликатный гель (C-S-H). Это не только упрочняет структуру цементного

камня, но и минимизирует риск деформаций. Однако, практическое внедрение этого метода требует наличия логистического доступа к обоим видам сырья.

В текущей работе рассматриваются перспективы создания устойчивого искусственного камня на базе бесцементных смесей. В состав таких систем включены высококальциевая зола (как гидравлическое вяжущее), низкокальциевая зола (как пуццолановая добавка) и сода (Na_2CO_3) в качестве активатора процесса твердения.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования послужили три типа зольных отходов, полученных при сжигании угля на Душанбинской ТЭЦ-2: две разновидности высококальциевой золы-уноса (обозначенные как ВЗУ-1 и ВЗУ-2) и одна низкокальциевая (НЗУ). Физико-химические параметры данных материалов, включая их удельную поверхность по Блейну, систематизированы в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав используемых зол-уноса
Table 1 – Chemical composition of the fly ash used

Зола	Содержание, % масс										$S_{\text{уд}}$ по Блейну, $\text{см}^2/\text{г}$
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Прочие компоненты	CaO _{св}	
ВЗУ-1	38,6	17,9	6,8	15,3	6,5	10,4	1,4	0,3	2,8	8,7	4000
ВЗУ-2	62,2	8,4	4,1	5,3	9,4	6,3	0,7	0,2	0,3	21,8	2190
НЗУ	1,8	63,8	26,8	3,9	0,3	0,4	0,5	0,6	1,9	-	5400

Фракцию ВЗУ-2, отличающуюся более крупными частицами, тестировали, как в нативном виде, так и после механической активации в лабораторной вибромельнице.

В качестве активатора твердения применялся карбонат натрия (Na_2CO_3) марки «хч». Линейка активных минеральных модификаторов была представлена микрокремнеземом («МКУ-85»), осажденным кремнеземом («РОСИЛ-175»), а также коллоидным кремнеземом («Лейксил 30-А»).

В качестве сырьевых компонентов для исследования были отобраны отходы Душанбинской ТЭЦ-2: золы-уноса с высоким (ВЗУ-1, ВЗУ-2) и низким (НЗУ) содержанием кальция. В таблице 1 отражены их основные характеристики, включая дисперсность (показатель Блейна). Технологическая схема эксперимента предполагала использование ВЗУ-2 в двух видах: без предварительной обработки и после механической активации (помола) в лабораторной вибромельнице.

Реакционную способность систем повышали путем добавления активатора – Na_2CO_3 («хч»). Для модификации свойств получаемых материалов применялся комплекс кремнийсодержащих добавок, в который вошли микрокремнезем «МКУ-85», кремнезем марки «РОСИЛ-175» и коллоидный продукт «Лейксил 30-А».

Процедура приготовления составов начиналась с сухого перемешивания компонентов (ВЗУ, НЗУ и Na_2CO_3) в требуемых пропорциях. После добавления воды затворения смесь перемешивалась в течение одной минуты до достижения гомогенной консистенции. В рамках эксперимента изменяли тип высококальциевой золы и её концентрацию (от 20 до 100 % от общего веса зольной смеси), а также дозировку карбоната натрия (в интервале 3-7 % от массы сухих зол). Для составов на основе ВЗУ-1 водотвердое отношение (В/Т) поддерживалось на уровне 0,35, тогда как для смесей с ВЗУ-2 этот показатель составлял 0,4. Данные параметры В/Т позволили обеспечить требуемую пластичность и удобоукладываемость теста во всех сериях образцов.

Введение коллоидного кремнезема (1-2 % в эквиваленте SiO_2 от веса зол, что соответствует 3,3-6,6 % раствора) осуществлялось совместно с водой, при этом объем жидкости в добавке строго учитывался в общем расходе воды. Минеральные модификаторы в виде микрокремнезема и осажденного SiO_2 (1-2 % от массы зольной смеси) предварительно смешивались с сухими ингредиентами.

Оценку стабильности объема материала проводили с помощью колец Ле-Шателье в соответствии с регламентом ГОСТ 30744-2001. После завершения процесса схватывания образцы

в кольцах подвергались влажному прогреву при 80 °С. В альтернативных сериях предусматривалось предварительное выдерживание проб в камере влажного хранения (температура 20 °С) в течение 1 или 7 суток.

Для анализа прочностных показателей формовались кубы с ребром 30 мм. Демонтаж форм осуществлялся спустя час после фиксации схватывания. Прочностные испытания на сжатие проводились по нескольким сценариям:

Термическая обработка: хранение при 80 °С в условиях полной влажности сразу после распалубки.

Естественный цикл: выдерживание в температурном режиме 20 °С в течение периода от одних суток до четырех недель.

Гибридный метод: недельная экспозиция при 20 °С, дополненная финальной термической обработкой при 80 °С на протяжении 24 часов.

Для изучения микроструктуры материала после механических тестов применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы размером от 5 до 10 мм извлекались из ядра разрушенных бетонных кубов. Предварительная подготовка включала 24-часовую дегидратацию в этиловом спирте и фиксацию массы путем высушивания при 40-45 °С.

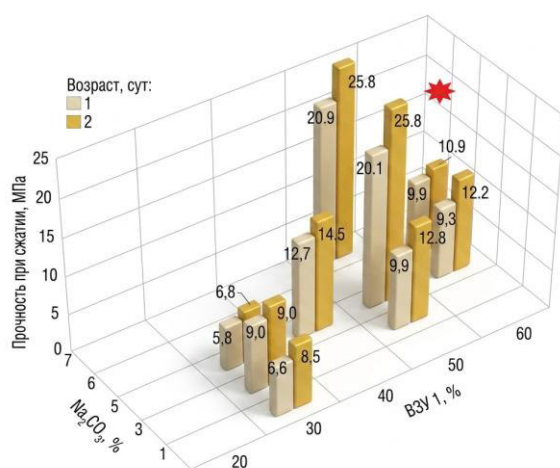


Рисунок 1 – Характер изменения предела прочности при сжатии геополимерного материала под влиянием содержания добавки ВЗУ-1 и концентрации Na_2CO_3 . Результаты зафиксированы через сутки и двое суток твердения (параметры среды: $T=80^\circ\text{C}$, влажность 95 %, водотвердое отношение 0,35)

Figure 1 – Nature of change in the compressive strength of the geopolymer material under the influence of VZU-1 additive content and Na_2CO_3 concentration. Results were recorded after 1 and 2 days of curing (environmental parameters: $T = 80^\circ\text{C}$, humidity 95%, water-to-binder ratio 0.35)

Обсуждение

Графические данные на рисунке 1 иллюстрируют, как компонентный состав влияет на механическую устойчивость композитов, синтезированных с использованием ВЗУ-1 (характеризующейся предельно низким содержанием свободного CaO). Эмпирически установлено, что максимальное сопротивление сжатию (в пределах 20-25 МПа) фиксируется при сбалансированном соотношении зольных фракций с разным уровнем кальция. Вывод о критической важности пуццоланового потенциала низкокальциевой золы подтверждается тем, что при её замене инертными микронаполнителями – такими как кварцевая мука или гранитный отсев – прочность структуры обрушивается до минимальных 3,0-4,5 МПа.

Для инициации эффективной гидратации высококальциевого зольного компонента целесообразно использование карбоната натрия в количестве 5 % от массы сухих веществ. Опытным путем доказано, что дальнейшее увеличение концентрации данного щелочного активатора не приводит к значимому повышению прочности материала, обозначая предел эффективности выбранной дозировки.

Влияние условий твердения и параметра водотвердого фактора на кинетику упрочнения наиболее оптимального состава (отмеченного индикатором * на рис. 1) представлено на рисунке 2. Выявлено, что применение гидротермального воздействия существенно ускоряет динамику набора

механической прочности. При этом важно отметить, что даже в условиях стандартного температурного режима (20 °С) композиты сохраняют устойчивую тенденцию к повышению прочностных характеристик. Влияние фактора В/Т осталось традиционным: снижение содержания воды в системе закономерно привело к повышению прочности камня.

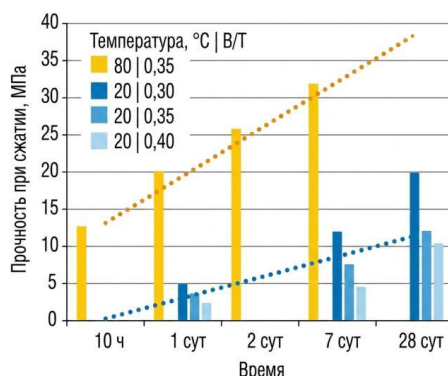


Рисунок 2 – Зависимость сопротивления сжатию от водотвердого отношения и температурного режима влажного хранения образцов

Figure 2 – Dependence of compressive strength on the water-to-binder ratio and the temperature regime of wet storage of specimens

Составы на основе золы ВЗУ-2, в которой концентрация свободного СаО в 2,5 раза превышает аналогичный показатель для ВЗУ-1, подготавливались при В/Т = 0,4. Данный уровень водопотребности был выбран для поддержания необходимой пластичности смеси во всем интервале варьирования содержания щелочного активатора и зольного компонента.

По завершении суточного цикла гидротермальной обработки (80 °С) затвердевший материал демонстрировал невысокие прочностные показатели (рис. 3). Механическая активация золы путем её измельчения до удельной поверхности порядка 4300 см²/г способствовала росту предельной прочности до 10 МПа. Тем не менее, достигнутый результат оказался вдвое ниже максимальных значений, зафиксированных для образцов на базе ВЗУ-1.

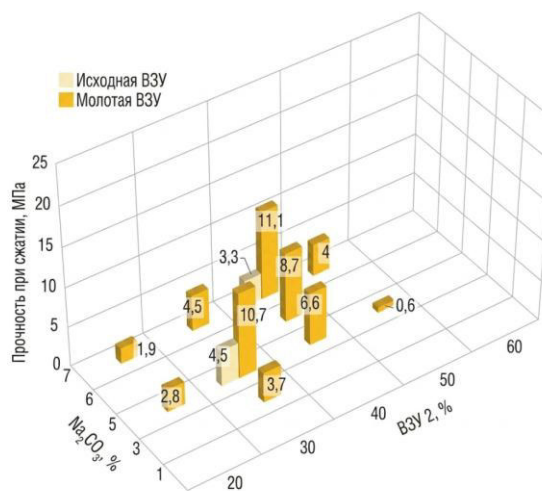


Рисунок 3 – Сопротивление сжатию композитов на основе ВЗУ-2 (в нативном и активированном состоянии) в зависимости от концентрации золы и щелочного компонента (режим твердения: 24 ч, 80 °С, влажность 95 %, В/Т = 0,40)

Figure 3 – Compressive strength of VZU-2-based composites (in native and activated states) as a function of ash and alkaline component concentrations (curing regime: 24 h, 80 °C, humidity 95%, water-to-binder ratio = 0.40)

Пиковые значения прочности для систем с ВЗУ-2 фиксировались при её дозировке в интервале 30–50 % от массы смеси. Дальнейшее наращивание доли высококальциевой составляющей в структуре вяжущего провоцировало деструкцию материала и выраженное увеличение его геометрических размеров. Данный негативный эффект сохранялся даже при существенном повышении удельной поверхности золы за счет механического помола.

Присутствие свободного СаО в составе ВЗУ диктует необходимость строгого мониторинга объемных деформаций искусственного камня, поскольку этот фактор напрямую определяет долговечность и прочностные показатели материала. Данные по оценке стабильности объема (испытания в кольцах Ле-Шателье) для смесей на основе исследуемых зол и карбоната натрия приведены на рис. 4, а подробные рецепты — в табл. 2.

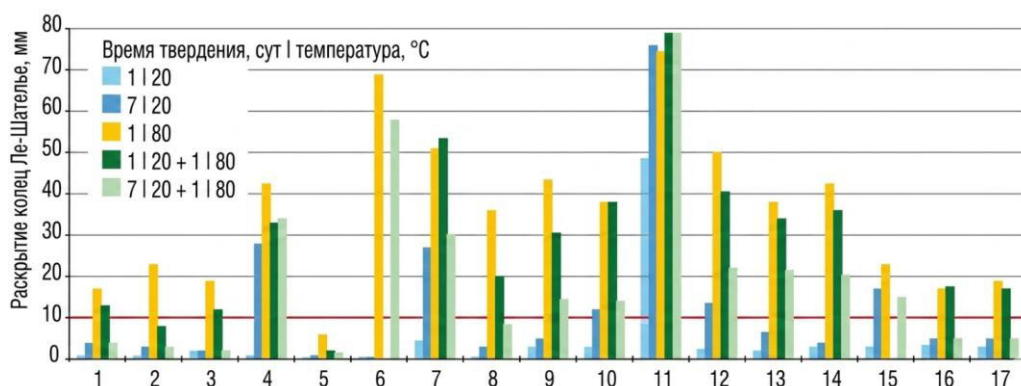


Рисунок 4 – Данные по оценке стабильности объема образцов (величина раскрытия колец Ле-Шателье). Нумерация смесей на данном графике, а также на рис. 5 и 7, идентична обозначениям, принятым в табл. 2.

Figure 4 – Data on the assessment of specimen volume stability (Le Chatelier ring expansion value). The numbering of the mixtures on this graph, as well as in Figs. 5 and 7, is identical to the designations adopted in Table 2.

Таблица 2 – Рецептурный состав смесей, использованных при определении равномерности изменения объема

Table 2 – Formulation of the mixtures used in determining the soundness of volume

Номер состава	Содержание компонентов теста (без учета воды затворения), % масс.				В/Т
	Основа		Добавки (сверх 100%)		
	ВЗУ	НЗУ	Na ₂ CO ₃	SiO ₂ *	
ВЗУ-1, CaO _{св} 8,7% S _{уд} =4000 см ² /г					
1	50	50	5	-	35
2	40	60	5	-	35
3	40	60	5	-	40
4	50	50 (кварцевая мука)	5	-	35
5	50	50	5	1 (К)	35
6	100	—	5	2 (К)	35
ВЗУ-2, CaO _{св} 21,8% S _{уд} =2190 см ² /г					
7	30	70	5	-	40
8	30	70	5	1 (К)	40
9	30	70	5	1 (О)	40
10	30	70	5	1 (М)	40
11	40	60	7	-	40
12	40	60	7	1 (К)	40
13	40	60	7	2 (К)	40
14	40	60	7	2 (О)	40
ВЗУ-2, CaO _{св} 21,8% S _{уд} =4280 см ² /г					
15	30	70	5	-	40
16	30	70	5	1 (К)	40
17	30	70	5	1 (О)	40

* К – коллоидный, О – осажденный, М – микрокремнезем.

Композиты, включающие 40-50 % ВЗУ-1 и низкокальцевую золу, при нормальных температурных условиях демонстрировали малые деформации расширения, составившие к 7-м суткам порядка 2-4 мм. Дальнейшее термическое воздействие на образцы недельного возраста не вызвало прироста деформаций. Это указывает на то, что реакции, обусловленные гидратацией свободного СаО, полностью завершились к 7-суточному сроку, не спровоцировав критического увеличения объема материала. Следовательно, в системах с ВЗУ-1 (содержание свободной извести ~8,7 %) при 20 °С весь объем свободного оксида кальция успевает вступить в реакцию до окончательного структурообразования камня или параллельно с ним. Благодаря этому в структуре не возникает опасных растягивающих напряжений.

Максимальный уровень деформаций наблюдается при немедленной гидротермальной обработке свежешелющенного и схватившегося теста. В условиях повышенных температур ускоряется упрочнение матрицы, из-за чего гидратация СаО протекает уже в жестком каркасе затвердевшего материала, вызывая его расширение.

Суточная выдержка образцов в нормальных температурных условиях перед началом тепловой обработки способствует минимизации деформаций. Это объясняется тем, что значительная часть свободного СаО успевает гидратироваться еще до окончательного формирования жесткого каркаса материала. Таким образом, масштаб деструктивных изменений объема определяется конкуренцией двух процессов: скоростью структурообразования и темпами гидратации свободного оксида кальция. Равновесие данных показателей определяется как суммарным содержанием свободного оксида кальция ($\text{СаО}_{\text{св}}$) в смеси, так и установленными параметрами термического воздействия.

Опытным путем доказано, что исключение из рецептуры низкокальцевой золы-уноса (НЗУ) с её замещением неактивным тонкомолотым кварцем (частицы < 40 мкм) ведет к интенсивному увеличению объемного расширения. Эта закономерность сохраняется независимо от условий созревания образцов (см. табл. 2, образец 4). Результаты испытаний подтверждают: благодаря своим пуццолановым свойствам, НЗУ выступает критически важным агентом в процессе хемосорбции свободного СаО. Таким образом, она предотвращает возникновение деструктивных напряжений в структуре цементного камня в ходе его гидратационного твердения.

Смеси, приготовленные с использованием ВЗУ-2, склонны к значительным линейным деформациям, следствием которых часто становится сквозное трещинообразование (см. левую часть рис. 5). Минимизация этого негативного эффекта достигается путем реализации ряда технологических решений: увеличения удельной поверхности зольного компонента (тонкий помол), лимитирования его содержания в составе (не более 30 %), а также обеспечения длительного периода влажностного твердения при 20 °С. Данный подход направлен на завершение основных процессов гидратации свободного оксида кальция ($\text{СаО}_{\text{св}}$) до момента окончательного структурообразования и набора жесткости матрицей материала. Тем не менее, указанные способы дают лишь частичный результат, так как показатели расширения по методике Ле-Шателье по-прежнему выходят за пределы допустимого порога в 10 мм.



Рисунок 5 – Визуальные характеристики образцов (номера 11, 13, 14 соответственно) после 7 суток твердения (условия: 20 °С, влажность 95 %)

Figure 5 – Visual characteristics of specimens (Nos. 11, 13, and 14, respectively) after 7 days of curing (conditions: 20 °C, humidity 95%)

Применение ультрадисперсных пуццолановых добавок

Выявленное ранее позитивное влияние низкокальциевой золы на стабилизацию объема позволяет допустить, что использование кремнеземистых модификаторов с более выраженной пуццолановой способностью даст еще более значимый результат. В литературе [11] упоминается применение микрокремнезема («МКУ-85») для нейтрализации деформаций ВЗУ, однако для достижения цели требовалась высокая концентрация добавки – от 30 до 40 % от общей массы. В данном исследовании для минимизации расширения в систему «ВЗУ – НЗУ» внедрялись не только микрокремнезем, но и высокотехнологичные формы SiO_2 с более высокой дисперсностью: осажденный кремнезем и стабилизированный коллоидный золь.

Экспериментальные данные подтверждают, что добавление всего 1 % SiO_2 в форме 3,3 %-ной коллоидной дисперсии (размер частиц порядка 10 нм) полностью блокирует деформации расширения в образцах с равным содержанием ВЗУ-1 и НЗУ. Этот эффект стабильно проявляется, как при нормальном твердении (20 °C), так и в процессе гидротермальной обработки (см. рис. 4).

Включение ультрадисперсных частиц SiO_2 в составы, содержащие 30-40 % ВЗУ-2, способствует минимизации деформационных процессов. При этом различные формы кремнеземистых добавок демонстрируют близкую эффективность, хотя прослеживается закономерное усиление их действия в последовательности: микрокремнезем → осажденный SiO_2 → коллоидный SiO_2 . Для соблюдения нормативных требований по стабильности объема необходимо придерживаться следующих условий: доля ВЗУ-2 в системе не должна превышать 30 %, концентрация высокодисперсного SiO_2 должна составлять минимум 1 % от веса вяжущего, а период предварительного твердения при 20 °C должен длиться не менее недели (особенно перед гидротермальной обработкой). Дополнительно стабилизировать объем и одновременно увеличить прочностные показатели (см. рис. 3) позволяет механическая активация золы путем её доизмельчения.

Механизм влияния высокодисперсного SiO_2 основан на химической фиксации ионов кальция, которые выделяются в процессе плавной гидратации свободного оксида кальция (CaO). В результате взаимодействия формируется аморфный гель типа C – S – H, который, в отличие от продуктов свободной гидратации, не генерирует критических растягивающих напряжений внутри сформированного каркаса. При отсутствии пуццоланового модификатора в поровом пространстве материала происходит избыточное накопление гидроксида кальция Ca(OH)_2 . Напряжения, генерируемые в процессе роста кристаллов данного новообразования, вызывают необратимые структурные повреждения и разрушение матрицы искусственного камня.

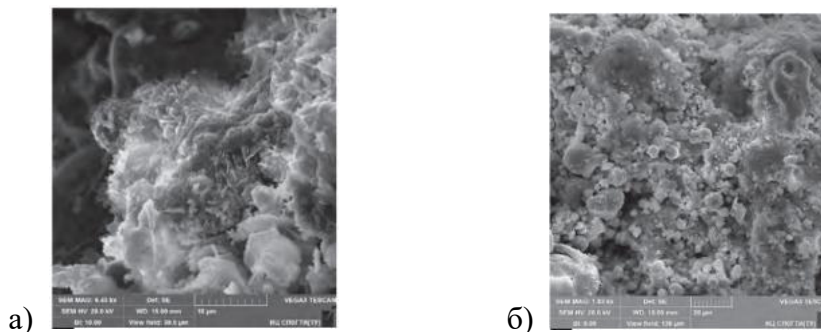


Рисунок 6 – Особенности микроструктуры образцов (получено методом СЭМ в режиме детектирования вторичных электронов): (а) — области локализации пластинчатых новообразований портландита Ca(OH)_2 в контрольном составе №11; (б) — плотная однородная матрица с преобладанием аморфной составляющей в модифицированной смеси №13

Figure 6 – Microstructural features of specimens (obtained by SEM in secondary electron detection mode): (a) — localization areas of platy portlandite Ca(OH)_2 precipitates in control mix No. 11; (b) — dense homogeneous matrix dominated by the amorphous component in modified mixture No. 13

Предложенная теоретическая концепция находит свое подтверждение в данных сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 6). На микроснимках эталонного образца (не содержащего SiO_2) фиксируется массовое скопление гексагональных пластинчатых кристаллов портландита Ca(OH)_2 . Напротив, микроморфология системы, модифицированной микрокремнеземом, отличается выраженной однородностью с доминированием аморфных новообразований. Контрольные замеры выполнялись спустя две недели созревания в стандартных температурно-влажностных условиях (20 °C).

Эффективность использования нанодисперсного SiO_2 ограничена определенным лимитом: двукратное увеличение концентрации золя кремнезема не способно компенсировать интенсивные деформации в рецептурах, лишенных низкокальциевого зольного компонента (образец №6). Кроме того, защитное действие модификатора существенно нивелируется при немедленном начале термообработки сразу после завершения процесса схватывания. Это критично для смесей с избыточным содержанием свободного CaO (в частности, на основе ВЗУ-2). Механизм данного процесса заключается в том, что при термической активации активный кремнезем практически полностью поглощается при формировании ранней структуры камня. В результате к моменту поздней гидратации извести запас добавки исчерпывается, что приводит к разрушению структуры по схеме, характерной для немодифицированных составов.

Без использования модифицирующих добавок на основе SiO_2 образцы демонстрируют склонность к самопроизвольному разрушению уже после непродолжительной экспозиции (несколько суток) в условиях 100 % влажности при 20 °С. Главным фактором деструкции выступают интенсивные деформации расширения, провоцирующие нарушение целостности и растрескивание камня. В тех же условиях системы, обогащенные диоксидом кремния, не только сохраняют структурную стабильность, но и показывают поступательное увеличение прочностных показателей. Стоит отметить, что отложенная на 7 суток гидротермальная обработка позволяет достичь прочностных показателей, почти вдвое превышающих результаты при немедленном тепловом воздействии. Данные наблюдения полностью коррелируют с результатами испытаний в кольцах Ле-Шателье, описанными ранее.

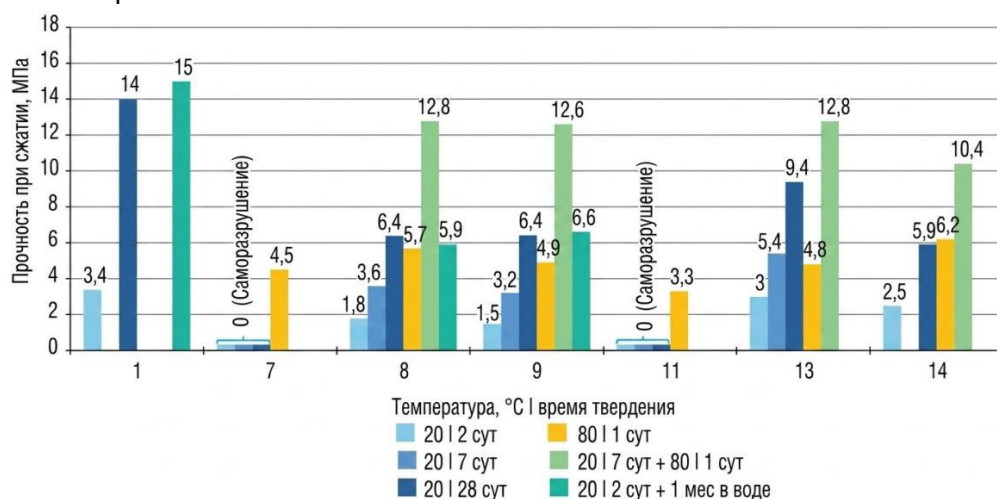


Рисунок 7 – Влияние добавок высокодисперсного диоксида кремния на прочностные характеристики и структурную целостность образцов на основе нативной (немолотой) ВЗУ-2

Figure 7 – Influence of highly dispersed silicon dioxide additives on the strength characteristics and structural integrity of specimens based on native (unground) VZU-2

Установлено, что уже после 24-48 часов предварительного влажного созревания при комнатной температуре образцы допускают хранение непосредственно в водной среде. При этом темпы набора прочности остаются идентичными показателям при хранении в условиях 95 %-ной влажности (см. рис. 7).

Заключение

Сочетание высококальциевой и низкокальциевой зол-уноса с добавлением щелочного активатора (Na_2CO_3) позволяет создать эффективную систему бесклнкерного гидравлического вяжущего. Процесс гидратации таких композиций при затворении водой обеспечивает формирование искусственного камня, предел прочности которого на сжатие достигает 10-20 МПа.

На эксплуатационную надежность и прочностные характеристики формируемой структуры отрицательно влияют побочные эффекты гидратации свободного оксида кальция (CaO), присутствующего в высококальциевой золе. Минимизировать разрушительное воздействие этих факторов возможно путем оптимизации состава вяжущего: снижения доли высококальциевой зольной фракции при одновременном наращивании содержания пуццоланового компонента (кислой золы). Дополнительными мерами по стабилизации камня служат повышение удельной

поверхности высококальциевой золы (интенсивный помол) и корректировка температурного режима, исключая тепловое воздействие до полного завершения химических реакций свободного СаО.

Рост концентрации свободного СаО в высококальциевой золе диктует необходимость снижения её дозировки в рецептуре вяжущего и одновременно требует интенсификации процесса её механического доизмельчения. Эффективным инструментом нейтрализации деструктивного воздействия свободного оксида кальция является модификация состава ультрадисперсными кремнеземистыми добавками (коллоидным SiO₂, микрокремнеземом или осажденным кремнеземом). Механизм их действия основан на химической фиксации извести с образованием геля типа С – S – Н. Применение данных модификаторов в сочетании с ранее упомянутыми технологическими приемами обеспечивает надежный контроль объемных деформаций в рамках нормативных допусков.

Рецензент: Каландарбеков И. – д.т.н., профессор кафедры «Промышленное и гражданское строительство» ПГТУ им. акад. М.С. Осими

Литература

1. Истомина, К.Р. Возможные технологии использования золы уноса / К.Р. Истомина, А.М. Бургунутдинов, К.А. Хусаинова // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. – 2022. – № 1. – С. 36–44.
2. Kelechi, S.E. A comprehensive review on coal fly ash and its application in the construction industry / S.E. Kelechi, M. Adamu, O.A. Uche, I.P. Okopujie et al. // Cogent Engineering. – 2022. – Vol. 9. – Art. 2114201.
3. Золотова, И.Ю. Риски сохранения текущей системы утилизации продуктов сжигания твердого топлива угольных ТЭС в России / И.Ю. Золотова // Стратегические решения и риск-менеджмент. – 2020. – Т. 11. – № 2. – С. 172–181. – DOI: 10.17747/2618-947X-2020-2-171-181.
4. Пичугин, Е.А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций / Е.А. Пичугин // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 4. – С. 77–87.
5. Немущенко, Д.А. Исследование зол уноса угольных электростанций как потенциального сырья для строительной индустрии / Д.А. Немущенко, В.В. Ларичкин // Эксперт: теория и практика. – 2023. – № 2(21). – С. 60–67. – DOI: 10.51608/26867818-2023-2-60.
6. Сниккарс, П.Н. Утилизация золошлаков ТЭС как новая кросс-отраслевая задача / П.Н. Сниккарс, И.Ю. Золотова, Н.А. Осокин // Энергетическая политика. – 2020. – № 7(149). – С. 34–45.
7. Tariq, A. A review of binders used in cemented paste tailing for underground and surface disposal practices / A. Tariq, E.K. Yanful // Journal of Environmental Management. – 2013. – Vol. 131. – P. 138–149.
8. Brennan, P. Northwich — grouting using 1000000 tonnes of conditioned PFA from Drax Power Station / P. Brennan // World of Coal Ash (WOCA). – Northern Kentucky, USA, 2007. – May 7–10.
9. Alkali-Activated Materials. State of the Art Report / Eds.: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer. – RILEM TC 224-AAM. – Springer, 2014. – 388 p.
10. Энтин, З.Б. Еще раз о золах-уносе ТЭС для производства цемента / З.Б. Энтин, Н. Стржалковская // Цемент и его применение. – 2009. – № 2. – С. 106–111.
11. Usanova, K.Y. Neutralization of high-calcium fly ash expansion / K.Y. Usanova, Y.G. Barabanshchikov, A.V. Uhanov, A.I. Kalachev // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2022. – Vol. 103. – Art. 10302. – DOI: 10.4123/CUBS.103.2.
12. Sevinç, A.H. Properties of high-calcium fly ash-based geopolymer concretes improved with high-silica sources / A.H. Sevinç, M.Y. Durgun // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 261. – Art. 120014.
13. Nuaklong, P. Properties of high-calcium and low-calcium fly ash combination geopolymer mortar containing recycled aggregate / P. Nuaklong, A. Wongsu, V. Sata, K. Boonserm et al. // Heliyon. – 2019. – Vol. 5. – Art. e02513.
14. Абдуганиев, А. М. Применение углеотходов при сухом способе производства цемента / А. М. Абдуганиев, А. А. Акрамов, М. З. Сиддигов // Наука-основа инновационного развития: Материалы X Международной научно-практической конференции, Душанбе, 17–18 апреля 2025 года. – Душанбе: Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, 2025. – С. 138–141. – EDN MYSQVP.

References

1. Istomina, K.R. Possible Technologies for the Utilization of Fly Ash / K.R. Istomina, A.M. Burgonutdinov, K.A. Khusainova // Transport. Transport Facilities. Ecology. – 2022. – № 1. – P. 36–44.
2. Kelechi, S.E. A Comprehensive Review on Coal Fly Ash and Its Application in the Construction Industry / S.E. Kelechi, M. Adamu, O.A. Uche, I.P. Okopujie et al. // Cogent Engineering. – 2022. – Vol. 9. – Art. 2114201.
3. Zolotova, I.Yu. Risks of Maintaining the Current System of Coal-Fired Thermal Power Plant Combustion By-Product Utilization in Russia / I.Yu. Zolotova // Strategic Decisions and Risk Management. – 2020. – Vol. 11. – № 2. – P. 172–181. – DOI: 10.17747/2618-947X-2020-2-171-181.
4. Pichugin, E.A. Analytical Review of the Experience Accumulated in the Russian Federation on the Commercial Utilization of Ash and Slag Waste from Thermal Power Plants / E.A. Pichugin // Problems of Regional Ecology. – 2019. – № 4. – P. 77–87.

5. Nemushchenko, D.A. Investigation of Coal Power Plant Fly Ash as a Potential Raw Material for the Construction Industry / D.A. Nemushchenko, V.V. Larichkin // Expert: Theory and Practice. – 2023. – № 2(21). – P. 60–67. – DOI: 10.51608/26867818-2023-2-60.
6. Snikkars, P.N. Utilization of Thermal Power Plant Ash and Slag as a New Cross-Industry Challenge / P.N. Snikkars, I.Yu. Zolotova, N.A. Osokin // Energy Policy. – 2020. – № 7(149). – P. 34–45.
7. Tariq, A. A Review of Binders Used in Cemented Paste Tailings for Underground and Surface Disposal Practices / A. Tariq, E.K. Yanful // Journal of Environmental Management. – 2013. – Vol. 131. – P. 138–149.
8. Brennan, P. Northwich—Grouting Using 1,000,000 Tonnes of Conditioned Pulverized Fuel Ash (PFA) from Drax Power Station / P. Brennan // World of Coal Ash (WOCA). – Northern Kentucky, USA, 2007. – May 7–10.
9. Alkali-Activated Materials: State of the Art Report / Eds.: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer. – RILEM TC 224-AAM. – Springer, 2014. – 388 p.
10. Entin, Z.B. Once Again on Fly Ash from Thermal Power Plants for Cement Production / Z.B. Entin, N. Strzhalkovskaya // Cement and Its Applications. – 2009. – № 2. – P. 106–111.
11. Usanova, K.Y. Neutralization of High-Calcium Fly Ash Expansion / K.Y. Usanova, Y.G. Barabanshchikov, A.V. Uhanov, A.I. Kalachev // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2022. – Vol. 103. – Art. 10302. – DOI: 10.4123/CUBS.103.2.
12. Sevinç, A.H. Properties of High-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concretes Improved with High-Silica Sources / A.H. Sevinç, M.Y. Durgun // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 261. – Art. 120014.
13. Nuaklong, P. Properties of High-Calcium and Low-Calcium Fly Ash Combination Geopolymer Mortar Containing Recycled Aggregate / P. Nuaklong, A. Wongs, V. Sata, K. Boonserm et al. // Heliyon. – 2019. – Vol. 5. – Art. e02513.
14. Abduganiyev, A.M. Application of Coal Waste in the Dry Process of Cement Production / A.M. Abduganiyev, A.A. Akramov, M.Z. Siddikov // Science as the Foundation of Innovative Development: Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference. – Dushanbe, April 17–18, 2025. – Dushanbe: Tajik Technical University named after Academician M.S. Osimi, 2025. – P. 138–141.

МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН- СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ- INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Муминов Ихтиёр Субхонкулович	Муминов Ихтиёр Субхонкулович	Muminov Ikhtiyor Subkhonkulovich
Муаллими калон	Старший преподаватель	Senior lecturer
ДТТ ба номи акд. М.С. Осимӣ	ТТУ им. акад. М.С. Осими	TTU named after Acadtmician M.S. Osimi
TJ	RU	EN
Акрамов Авазҷон Абдуллоевич	Акрамов Авазжон Абдуллоевич	Akramov Avazjon Abdulloevich
Номзади илмҳои техникӣ, дотсент	Кандидат технических наук, доцент	Candidate of technical sciences, assistant professor
ДТТ ба номи акд. М.С. Осимӣ	ТТУ им. акад. М.С. Осими	TTU named after Acadtmician M.S. Osimi
E-mail: akramov.avaz@mail.ru		
0000-0002-7084-9128		
TJ	RU	EN
Абдурахмонова Гулзора Алимҷоновна	Абдурахманова Гулзора Алимжановна	Abdurakhmanova Gulzora Alimjanovna
Муаллими калон	Старший преподаватель	Senior lecturer
ДТТ ба номи акд. М.С. Осимӣ	ТТУ им. акад. М.С. Осими	TTU named after Acadtmician M.S. Osimi
E-mail: b.a1974@mail.ru		
0000-0003-3504-871X		