



Research Article

Received: August 22, 2022

Accepted: September 23, 2022

Published: September 24, 2022

ISSN 2304-6295

## Neutralization of high-calcium fly ash expansion

Usanova, Kseniia Yuryevna<sup>1\*</sup> Barabanshchikov, Yury Germanovich<sup>1</sup> Uhanov, Aleksandr Valerievich<sup>2</sup>Kalachev, Andrej Irineevich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation; plml@mail.ru (U.K.Y.); ugb@mail.ru (B.Y.G.)

<sup>2</sup> Provcement-Vector JSC, St. Petersburg, Russian Federation; [uav@profcement.ru](mailto:uav@profcement.ru)

Correspondence:\* email plml@mail.ru

### Keywords:

Concretes; binder; high-calcium fly-ash; aggregate; strength; expansion; microsilica; silica fume

### Abstract:

**The object of research** is fly ash from Berezovskaya GRES. A feature of this fly ash is the high content of calcium oxide in the free state, the hydration of which occurs at a later age, when the bulk of the material has already hardened. The transition from CaO to Ca(OH)<sub>2</sub> is accompanied by an increase in volume, which in turn can lead to the cracks in the material. **The purpose of the work** is to study the possibility of neutralizing the high-calcium fly ash expansion. **Method.** Tests for the expansion of fly ash paste with various additives in Le Chatelier mold, X-ray diffraction (XRF) and differential thermal (DTA) analyzes of the samples were carried out, their compressive strength was determined. **Results.** The Le Chatelier molds test showed that microsilica and silicic acid have the greatest influence on the fly ash expansion. When the microsilica content is about 40% by weight of fly ash, there is no expansion of the paste. The compressive strength of samples from the 1:5 fly ash-sand mortar at the age of 28 days was 1.47 MPa. Based on the results of X-ray diffraction analysis and DTA, it was found that in the absence of microsilica, free lime in the fly ash is completely hydrated in 11 days, giving the highest degree of expansion. In the presence of microsilica, the expansion is reduced, however, unslaked free lime remains in the system.

## 1 Introduction / Введение

В технологии бетона зола уноса используется как добавка [1], [2], [3] в качестве частичной замены цемента [4], [5], [6] или в гранулированном виде в качестве крупного заполнителя [7], [8].

Однако, существуют ограничения по использованию золы уноса при производстве бетонов, связанные с содержанием оксида кальция в свободном состоянии (CaO<sub>free</sub>) [9]. CaO<sub>free</sub> представляют собой частицы со стекловидной оболочкой, труднодоступной для контакта с водой в начальные сроки взаимодействия. Это приводит к гидратации оксида кальция в позднем возрасте, когда основная масса материала уже затвердела. Переход из CaO в Ca(OH)<sub>2</sub> сопровождается увеличением объема, что в свою очередь может привести к образованию трещин в материале [10], [11].

В работе [12] были определены добавки, минимизирующие расширение и появление трещин на образцах, изготовленных из цемента с частичной заменой высококальциевой золой уноса от 30 до 70% от общего содержания цемента и золы уноса. Установлено, что суперпластификатор в количестве 0.5 % - 1.0 % снижает тепловыделение и расширение теста, что в свою очередь уменьшает трещинообразование. Кроме этого, уменьшению расширения способствует микрокремнезем, который вызывает в нем усадку. Влияние микрокремнезема на расширение бетона подтверждено работами [13], [14], [15].

Usanova, K.Y.; Barabanshchikov, Y.G.; Uhanov, A.V.; Kalachev, A.I.

Neutralization of high-calcium fly ash expansion;

2022; *Construction of Unique Buildings and Structures*; **103** Article No 10302. doi: 10.4123/CUBS.103.2



Авторы [16] сообщают, что для получения теста из цемента и высококальциевой золы уноса в количестве до 50% от общей массы, последнюю необходимо измельчить, если содержание  $\text{CaO}_{\text{free}}$  менее 16%. В случае если содержание  $\text{CaO}_{\text{free}}$  более 16%, золу уноса необходимо подвергнуть совместному измельчению и гидролизу. Аналогичное решение предлагают авторы работы [17].

Положительное влияние в сдерживании расширения теста, состоящего из цемента и большого количества золы уноса с высоким содержанием  $\text{CaO}_{\text{free}}$  оказывают различные типы фибры. Например, это углеродная фибра [18] и стеклянная щелочестойкая фибра [19], [20].

Однако, не так много исследований известно по нейтрализации расширения бесцементного вяжущего, состоящего только из высококальциевой золы уноса. Известны такие способы уменьшения расширения теста из золы уноса, как предварительная гидратация золы уноса [21], кавитационная технология по гашению излишка оксида кальция в золах уноса [22] и измельчение золы уноса для ускорения гидратации извести [23].

Описанные выше способы усложняют производство бесцементного вяжущего на основе высококальциевой золы уноса с большим содержанием  $\text{CaO}_{\text{free}}$ . Поиск более простого способа нейтрализации расширения золы уноса значительно расширит возможности ее применения в технологии бетона, в виде вяжущего вещества, как альтернатива цементу, или в виде крупного заполнителя после грануляции.

Для экспериментальной части работы была выбрана зола уноса Берёзовской ГРЭС, характеризующаяся высоким содержанием  $\text{CaO}$  и  $\text{CaO}_{\text{free}}$ .

Целью исследования является разработка нерасширяющегося вяжущего вещества из высококальциевой золы уноса Берёзовской ГРЭС для производства безобжигового зольного гравия.

## 2 Materials and Methods / Материалы и методы

### 2.1 Материалы

В качестве высококальциевой золы уноса была выбрана зола уноса Берёзовской ГРЭС. Химический состав золошлаковых отходов от сжигания углей Берёзовского разреза отличается большим содержанием  $\text{CaO}_{\text{free}}$  (10-30 %). Средний состав электрофильтовой золы представлен в Таблице 1 [24].

Таблица 1. Средний химический состав золы уноса Берёзовской ГРЭС  
Table 1. Average chemical composition of Berezovskaya GRES fly ash

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$
15,8±6,9	8,0±0,2	0,7±1,0	7,0±1,7	4,9±0,8	46,7±5,4	7,2±4,8	0,76±0,4	1,28±0,9	3,61±1,88

После рентгенофазового анализа в пробе золы были идентифицированы следующие фазы (Таблица 2).

Таблица 2. Фазовый состав золы уноса Берёзовской ГРЭС  
Table 2. Phase composition of Berezovskaya GRES fly ash

Хим. состав соединений	Условное содержание, %	Хим. состав соединений	Условное содержание, %
$\text{CaO}$	42,6	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	3,4
$\text{SiO}_2$	9,7	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,4	$2\text{CaO}\cdot 0.7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.3\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,7
$\text{MgO}$	4,6	$4\text{CaO}\cdot 2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,2
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	5,6	$2\text{CaO}\cdot 0.2\text{MgO}\cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 0.2\text{SiO}_2$	3,3
$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	2,6	$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	2,6
$\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	4,2	$\text{TiO}_2$	1,7
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	2,8	$\text{C}$	7,7

## 2.2 Испытание на расширение золы уноса в кольцах Ле-Шателье

Испытание на расширение выполнялось с помощью колец Ле-Шателье (Рис. 1). Для заполнения одного кольца Ле-Шателье отвешивали 50 г золы и добавку в количестве, указанном в Таблице 3. Тесто изготавливали вручную, сначала перемешивая сухую смесь золы и добавки, а затем малыми порциями добавляли воду до получения для всех составов примерно одинаковой консистенции, которую оценивали визуально и по усилию перемешивания. Испытания на расширение золы проводили, основываясь на методике ГОСТ 30744-2001 (EN 196-3:2016). Кольца Ле Шателье устанавливали на стеклянные пластинки 3 и заполняли в один прием зольным тестом без уплотнения. Избыток теста срезали ножом, накрывали кольца сверху пластинками 3 с пригрузом 4, массой 100 г, и отверждали в воздушных условиях при температуре  $(20\pm 2)$  °С и относительной влажности воздуха 45-55 %. В отличие от указанных стандартов кипячения образцов не производили. Периодически измеряли штангенциркулем расстояние  $f$  между концами индикаторных игл 2 с точностью до 0,5 мм и вычисляли разность  $\Delta f = f - d$ , где  $d$  – значение  $f$  до опыта.

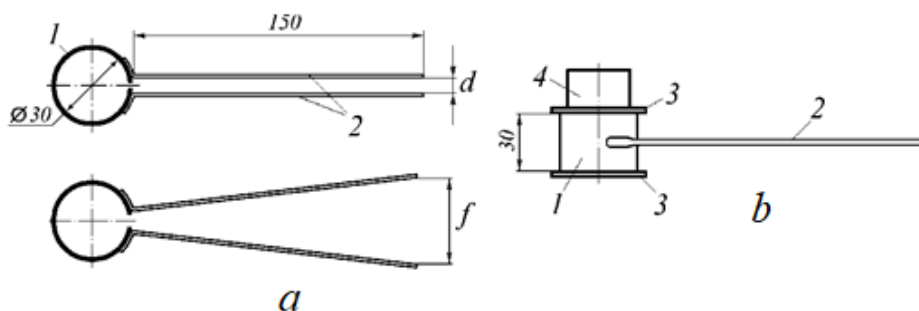


Рис. 1 - Кольцо Ле-Шателье: 1 – разрезанное пружинящее кольцо; 2 – индикаторная стрелка; 3 – стеклянная пластинка; 4 – пригруз; а – вид сверху до и после расширения образца; б – вид сбоку  
Fig. 1 - Le Chatelier mold: 1 is cut spring ring; 2 is indicator arrow; 3 is glass plate; 4 is weight; a is top view before and after sample expansion; b is side view

Таблица 3. Виды использованных добавок и их содержание в тесте по отношению к золе  
Table 3. Types of additives used and their content in paste in relation to fly ash

Номер состава	Вид добавки	Условное обозначение состава	Содержание добавки, % от массы золы	Водо-твердое отношение W/S
1	Без добавки	N	-	0,43
2	Кислота кремниевая водная, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ЧДА	SS	18,4	0,8
3	Микрокремнезем МКУ-85	MS	20,0	0,42
4	Микрофибриллированная целлюлоза	MFC	32,0	0,39
5	Оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – реактив Ч	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	20,0	0,35
6	Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , реактив Ч	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	17,4	0,33
7	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – реактив ЧДА	$\text{Al}_2\text{O}_3$	40,0	0,48
8	Метакаолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	MK	42,9	0,5
9	Стекло натриевое жидкое 60 % р-р $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$	LSG	6,6	0,51
10	Трепел Фокинского месторождения	T	42,3	0,54
11	Микрокремнезем МКУ-85	MS	5,3	0,42
12	То же	То же	11,1	То же
13	«	«	17,6	«
14	«	«	25,0	«
15	«	«	33,3	«
16	«	«	42,9	«



## 2.3 Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ образцов

Рентгенофазовый (РФА) и дифференциально-термический (ДТА) анализы выполнялись на образцах зольного камня, испытанных ранее на расширение в кольцах Ле-Шателье (образцы 11-16 в Таблице 3). Пробы для РФА и ДТА готовились следующим образом. После соответствующих испытаний образцы измельчали и подвергали вакуумной сушке в течение 3 ч при остаточном давлении 3,3 Па. Высушенные пробы растирали в агатовой ступке до прохождения через сито 005.

Полуколичественный анализ кристаллических фаз в образцах проводили на рентгеновском дифрактометре Дрон 7 (АО «ИЦ Буревестник», Россия), при следующих параметрах: излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0,15406 \text{ \AA}$ , диапазон съемки по  $2\theta$  от 8 до  $94^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и экспозицией 3 и 5 с.

Дифференциально-термический анализ выполняли на приборе «Термоскан-2» (ООО «Аналитприбор», Россия). Образцы для ДТА имели массу около 0,7-0,8 г. Нагрев образцов производился до температуры 950-1000 °С.

## 2.4 Предел прочности при сжатии

Составы зольно-песчаного раствора Q1-Q4 (Таблица 4) были испытаны на прочность при сжатии в возрасте 28 суток. Образцы кубической формы, в количестве 3 штук на одно испытание, имели размеры 3,2x3,2x3,2 см. Образцы хранили в помещении лаборатории с температурой  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ , первые 7 суток в закрытых формах, а остальное время в эксикаторе над водой. Образцы перед испытанием при визуальном осмотре не имели признаков расширения и растрескивания.

Таблица 4. Составы образцов зольно-песчаного раствора для определения прочности  
Table 4. Sample compositions of fly ash-sand mortar for strength test

Материалы	Расходы материалов в кг/м <sup>3</sup>			
	Q1	Q2	Q3	Q4
Зола уноса Берёзовской ГРЭС	210	210	210	210
Микрокремнезем МКУ-85	0	23 (11,1 %)	53 (25 %)	90 (42,9 %)
Песок стандартный полифракционный	1645	1623	1558	1476
Вода	318	316	327	340
Сумма	2173	2172	2147	2116

## 3 Results and Discussion / Результаты и обсуждение

### 3.1 Оценка возможности регулирования расширения золы уноса Берёзовской ГРЭС с помощью химических добавок

Виды использованных добавок и их содержание в тесте по отношению к золе представлены в Таблице 3. Результаты испытаний приведены на Рис. 2 (обозначения по Таблице 2).

Контрольный состав N (зола+вода), как это видно из Рис. 2, характеризуется очень высоким расширением. Опыт с этим составом и двумя другими пришлось прервать примерно через 1 сутки, в избежание порчи колец Ле-Шателье. Добавка микроцеллюлозы MFC по предположению должна была сдерживать расширение за счет армирования теста, однако этого не произошло. Наоборот, расширение образцов с микроцеллюлозой началось раньше и оказалось выше расширения контрольного состава. Добавка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  несколько снижает расширение возможно за счет частичного связывания извести в гидроферрит кальция. Влияние гидроксида кальция, понижающего деформацию расширения более значительно, чем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , можно объяснить с помощью принципа Ле-Шателье, согласно которому повышение концентрации продукта реакции, которым является  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , тормозит реакцию.

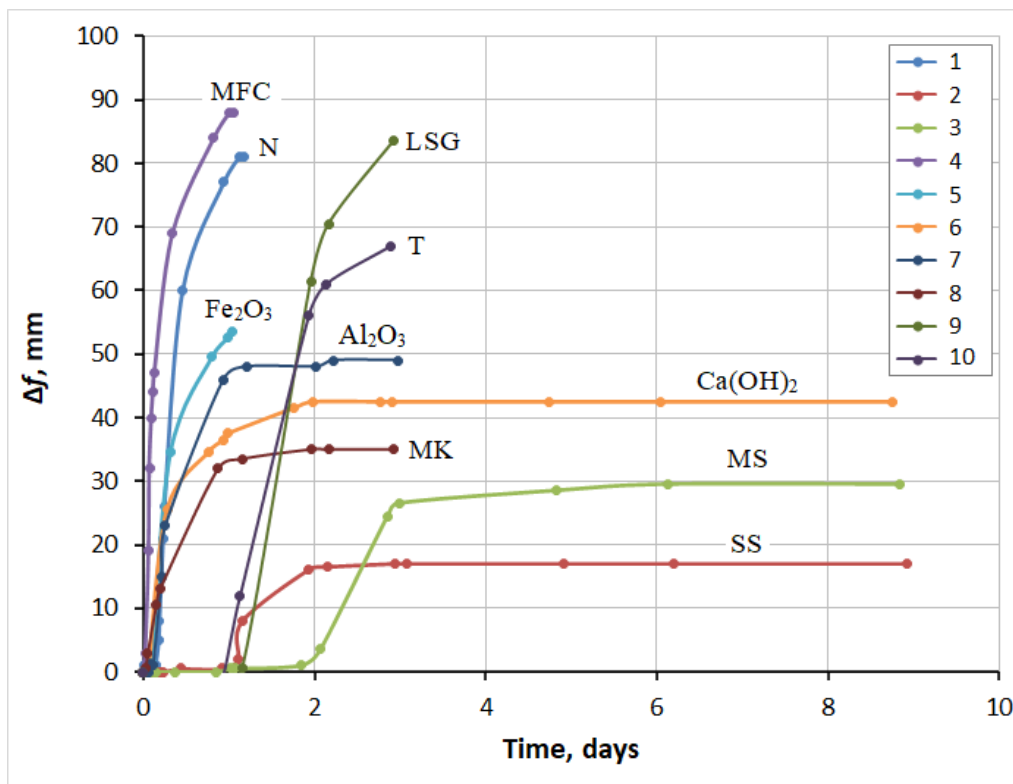


Рис. 2 - Влияние добавок на кинетику расширения зольного теста  
 Fig. 2 - Influence of additives on fly ash paste expansion

В случае близких по составу микрокремнезема и кремнекислоты видно, что расширение начинается не сразу, а спустя некоторое время. В течение этого времени кремнезем связывает свободную известь в аморфный гидросиликат кальция и тормозит ее гидратацию. Когда известь кремнеземом израсходована, начинается реакция извести с водой, сопровождающаяся расширением. Более продолжительный период задержки расширения теста с микрокремнеземом, чем с кремнекислотой, объясняется большим необходимым количеством микрокремнезема. Однако кремнекислота более эффективна, так как за меньшее время связывает больше извести. Это вытекает из того обстоятельства, что конечные значения деформации расширения у образцов с  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  меньше. Следовательно, меньше остается свободной извести для реакции с водой.

Высоким расширением, не уступающим контрольному составу, имеют образцы, содержащие добавки жидкого натриевого стекла (LSG) и трепела (Т). Однако в отличие от контрольного эти составы имеют задержку расширения в течение примерно 1 суток, что может указывать на реакцию нейтрализации некоторого количества свободной извести. Следует обратить внимание, что эти вещества также содержат  $\text{SiO}_2$  в своем составе. Наличие кремнезема в метакеолине ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) способствует снижению конечного расширения золы по сравнению с чистой окисью алюминия. Поведение состава с метакеолином оказалось весьма любопытным. Объемное расширение образцов составило в среднем 30,3 % от первоначального объема, однако, растрескивания не наблюдалось. При этом предел прочности при сжатии составил 9,9 МПа.

В том, что период задержки (инкубационный период) и конечное расширение зависит от количества микрокремнезема, можно убедиться на основании следующего опыта. Из золы и микрокремнезема при одинаковом  $W/S=0,42$  было приготовлено 6 составов зольного теста, отличающихся содержанием MS, составляющим 5,3; 11,1; 17,6; 25,0; 33,3 и 42,9 % от массы золы. Указанные составы испытывали на расширение в кольцах Ле Шателье. Результаты испытания приведены на Рис. 3 и 4.

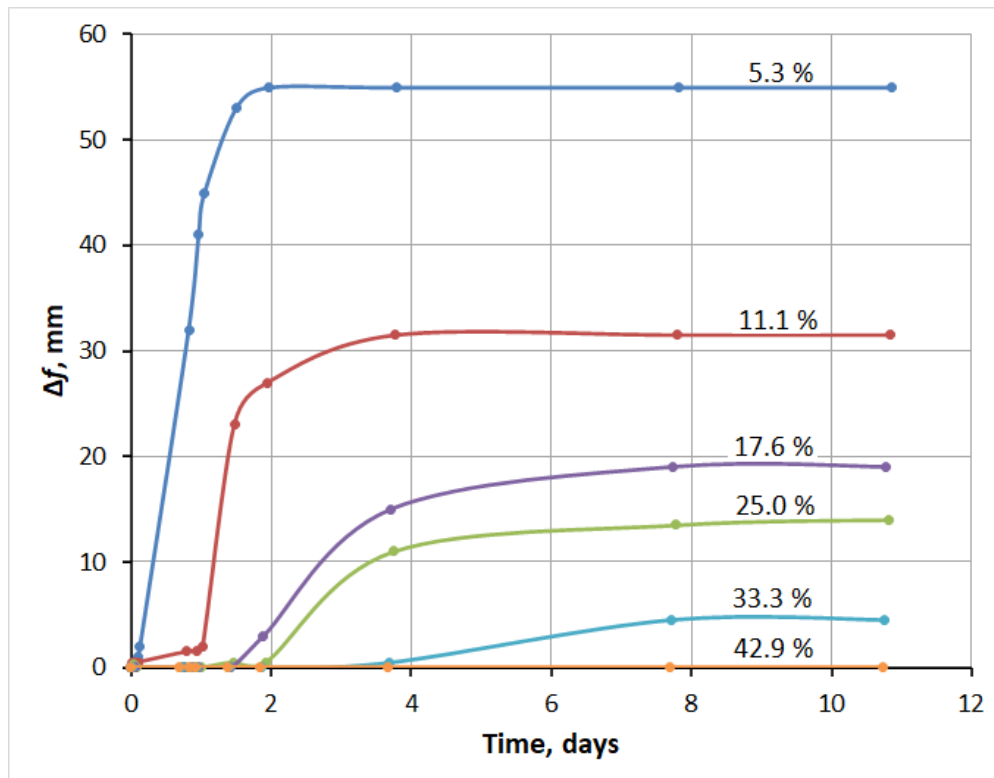


Рис. 3 - Влияние добавки микрокремнезема на деформацию расширения золы  
 Fig. 3 - Influence of microsilica on fly ash paste expansion

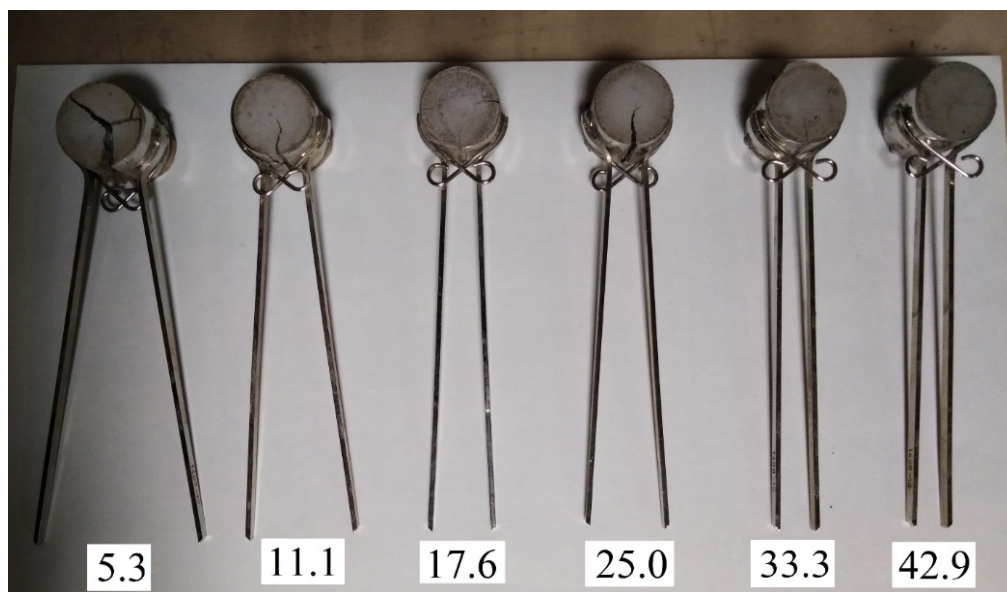


Рис. 4 - Расширение зольного теста с содержанием добавки микрокремнезема от 5,3 до 42,9 % от массы золы через 11 суток твердения

Fig. 4 - Expansion of fly ash paste with microsilica content from 5.3 to 42.9% by weight of fly ash after 11 days of hardening

Из Рис. 3 и 4 можно видеть, что процессы расширения образцов практически прекратились на четвертые сутки твердения.

На кривых расширения (Рис. 3) можно выделить три характерных участка: 1) инкубационный период, который тем длиннее, чем больше содержание MS; 2) период интенсивного роста деформации, продолжительность которого увеличивается с ростом содержания MS; 3) период стабилизации, когда дальнейшее расширение прекращается.

Из 6 составов только образцы, содержащие 42,9 % микрокремнезема, сохранили первоначальный объем и не имели трещин. В остальных случаях, расширение и растрескивание возрастало с уменьшением количества микрокремнезема.

После 11 суток твердения, когда расширение всех образцов стабилизировалось, образцы были извлечены из колец Ле-Шателье и помещены в воду на 2 суток, в результате чего расширение возобновилось. Произошло значительное разбухание образцов, про которое они принимали бочкообразную форму и разделялись на две части благодаря поперечной трещине по середине высоты. При попытке извлечь образцы из воды они рассыпались. Здесь также наблюдалась обратная зависимость от содержания MS, однако, состав с 33,3 % MS в отличие от других образцов полностью развалился. В наименьшей степени пострадали образцы, содержащие 42,9 % MS (Рис. 5).



**Рис. 5 - Образцы из зольного теста с содержанием добавки микрокремнезема от 5,3 до 42,9 % от массы золы через 11 суток воздушного твердения и 2 суток пребывания в воде**

**Fig. 5 - Samples from fly ash paste with microsilica content from 5.3 to 42.9% by weight of fly ash after 11 days of air hardening and 2 days in water**

Таким образом, из испытанных минеральных веществ микрокремнезем показал наибольшую эффективность, как ингибитор расширения высококальциевой летучей золы. Микрокремнезем при содержании 42,9%, обеспечивая трещиностойкость и отсутствие расширения на воздухе, не сообщает составу водостойкости.

### **3.2 Результаты рентгенофазового и дифференциально-термического анализов образцов**

Рентгенограммы образцов зольного камня с добавкой микрокремнезема (MS) после гидратации в течение 11 суток приведены на Рис. 6.

В пробе гидратированной золы без добавок из кристаллогидратов присутствует, главным образом,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и незначительное количество гидросиликата кальция состава  $4\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , относящегося к тобермориту.

Продукты гидратации золы в присутствии 11,1 % микрокремнезема (MS) представлены меньшим содержанием гидроксида кальция и бóльшим количеством тоберморита. При содержании MS 25 и 42,9 % в небольшом количестве идентифицируются также гидросиликаты  $1,5\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В присутствии MS рентгенограммы показали наличие в пробах непогашенной CaO. Соотношение между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , свободной CaO и гидросиликатами в зависимости от содержания микрокремнезема представлено в Таблице 5.

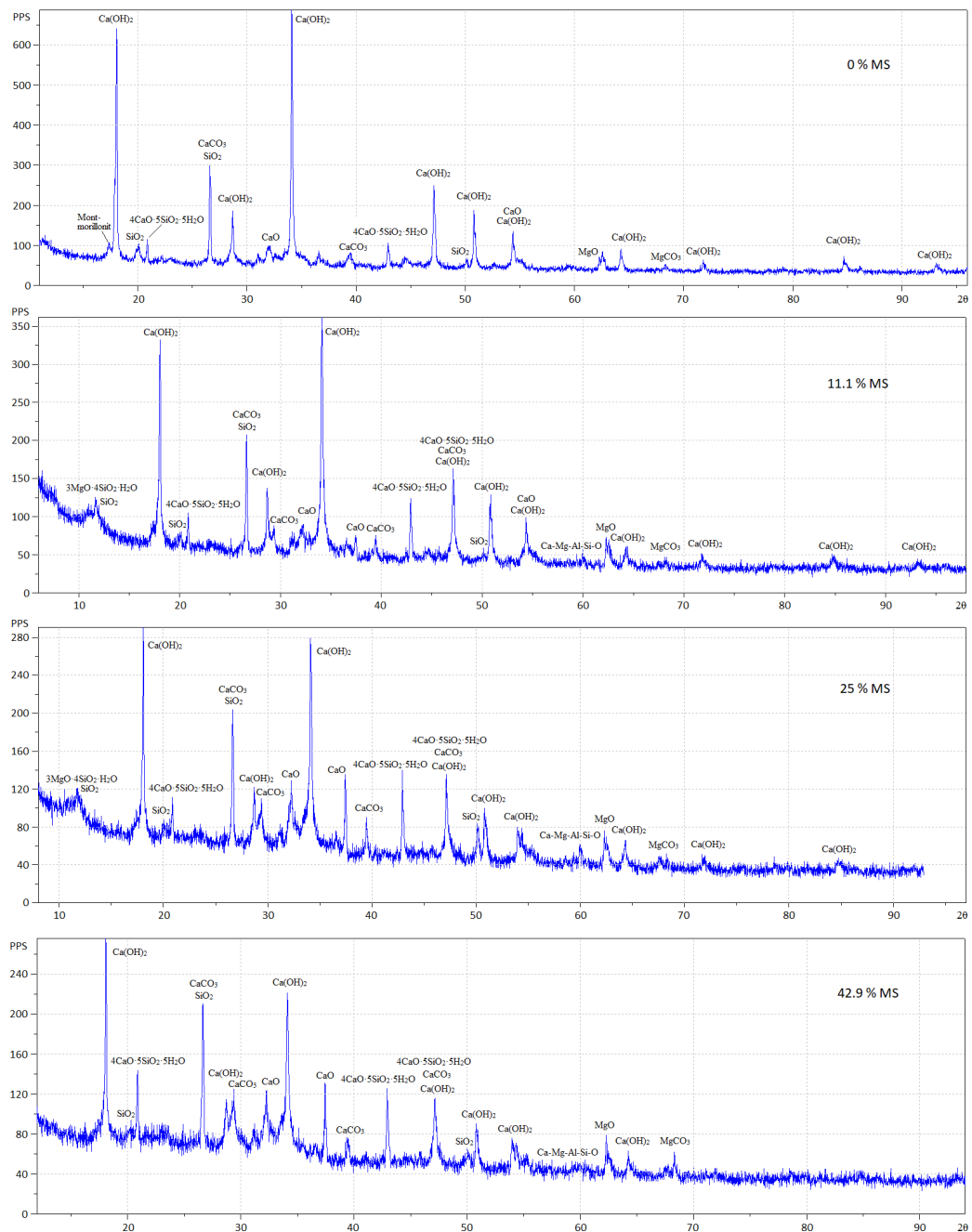


Рис. 6 - Рентгенограммы образцов зольного камня с добавкой микрокремнезема в количестве 0; 11,1; 25,0 и 42,9 % от массы золы

Fig. 6 - X-ray pattern of fly ash samples with microsilica in the amount of 0; 11.1; 25.0 and 42.9% by weight of fly ash

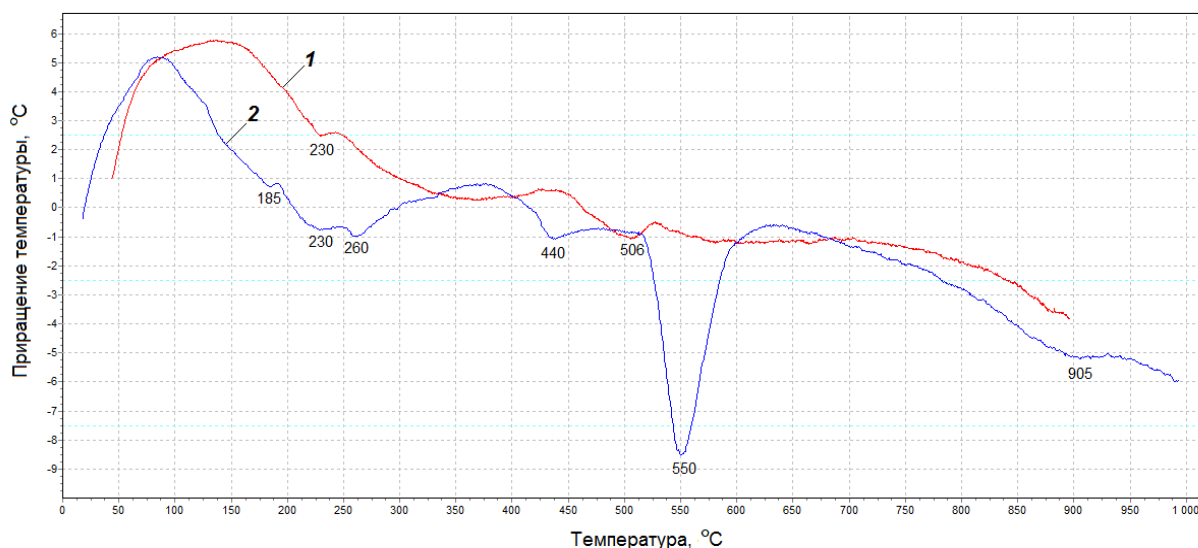
Таблица 5 – Соотношение между кристаллическими фазами  
Table 5 - The ratio between the crystalline phases

Вид пробы	Содержание фаз, %		
	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO	Гидросиликаты
Зола исходная	-	100	-
Зола после гидратации	96,2	-	3,8
Зола+11,1 % MS после гидратации	80,1	8,1	11,8
Зола+25 % MS после гидратации	67,8	17,9	14,3
Зола+42,8 % MS после гидратации	63,3	18,2	18,6



Как видно из Таблицы 5 свободная известь в золе без добавок за 11 суток полностью гидратируется. В работе [25] полная гидратация свободной извести в расширяющемся клинкере была достигнута за 7 дней. Кроме гидроксида кальция образуется также небольшое количество тоберморита  $4\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в результате гидратации  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ , присутствующего в золе. В присутствии микрокремнезема гидратация извести происходит не полностью. В системе остается от 8,1 до 18,2 % непогашенной извести. Чем больше к золе добавлено MS, тем больше образуется гидросиликатов и тем больше количество непрореагировавшего остатка свободной  $\text{CaO}$ , тем меньше содержится в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Данное обстоятельство объясняет, почему образцы воздушного твердения без признаков расширения, помещенные в воду, испытывают разбухание и растрескивание. По всей видимости, при введении микрокремнезема возникает нехватка воды для полного погашения свободной извести, так как вода в этом случае расходуется дополнительно на образование гидросиликатов кальция, количество которых растет с увеличением дозировки MS. Существует гипотеза, что расширяющиеся смеси, содержащие золу уноса, производят больше этtringита, чем без золы уноса, однако увеличение содержания извести в золе замедляет скорость образования этtringита и способствует образованию моносульфата [26], [27]. В нашем случае не обнаружено сколь-нибудь заметного содержания этtringита в системе. В соответствии с этим можно заключить, что расширение испытанной золы происходит в результате образования кристаллического  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Это подтверждается также данными работы [28].

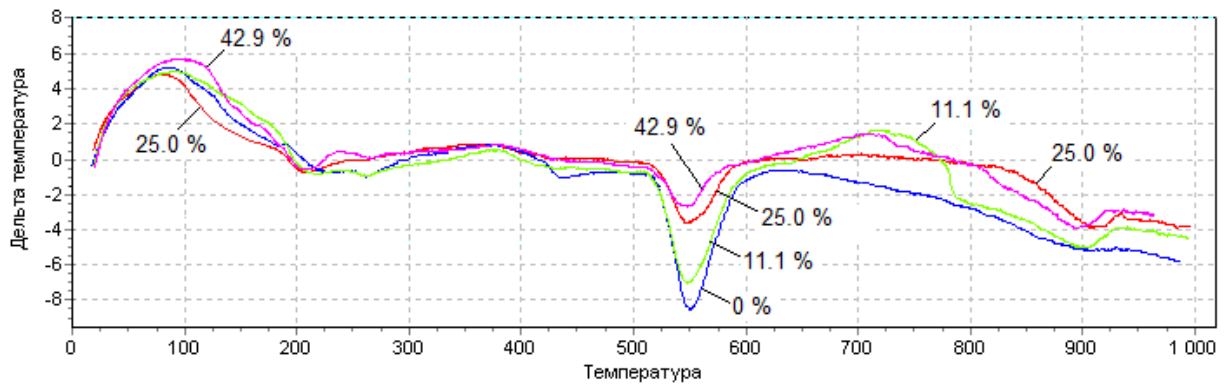
Результаты РФА подтверждаются данными дифференциально-термического анализа. На Рис. 7 представлены кривые ДТА для золы уноса Берёзовской ГРЭС до (кривая 1) и после (кривая 2) гидратации в течение 11 суток.



**Рис. 7 - Кривые ДТА золы уноса Берёзовской ГРЭС до (1) и после (2) гидратации**  
**Fig. 7 - DTA curves of Berezovskaya GRES fly ash before (1) and after (2) hydration**

На термограмме 1 не наблюдается существенных термоэффектов. Небольшие эндотермические пики при 230 и 506 °С могут быть приписаны потере воды частично гидратированными при хранении, соответственно, гидросиликатом и гидроксидом кальция. Глубокий эндотермический эффект (термограмма 2) при 550 °С свидетельствует о большом количестве  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образовавшегося в результате гидратации свободной извести. Широкая эндотермическая впадина в интервале 150-370 °С с отдельными мелкими эффектами, вероятно, связана с потерями адсорбционной воды различными гидратами. Эндотермический эффект при 440 °С, предположительно, соответствует дегидратации гидросиликата кальция. Неширокую впадину при 905 °С, с высокой долей вероятности, можно отнести к декарбонизации извести.

Термограммы, показанные на Рис. 8 характеризуют влияние микрокремнезема на гидратацию золы уноса Берёзовской ГРЭС.

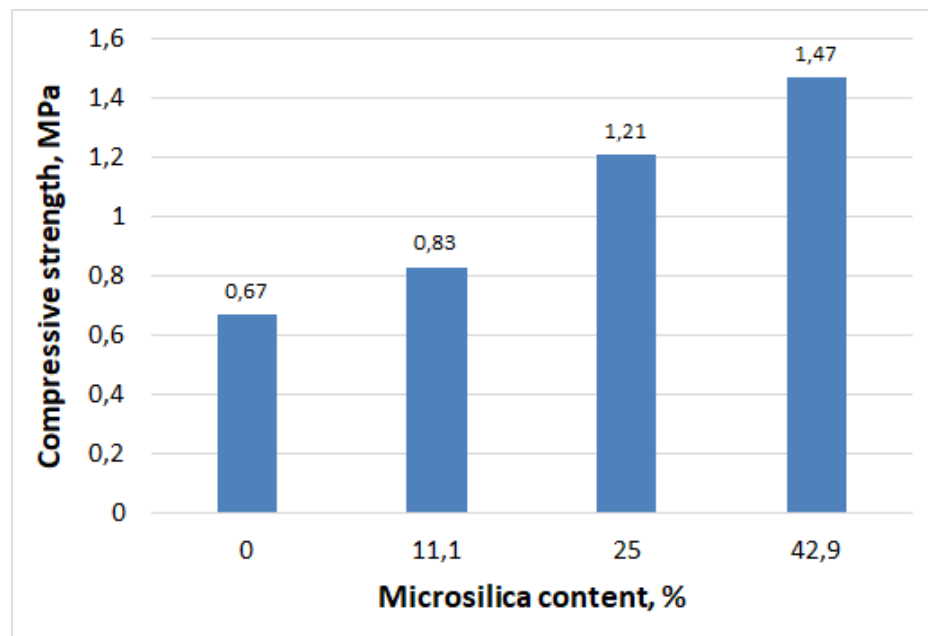


**Рис. 8 - Кривые ДТА золы уноса Берёзовской ГРЭС с различным содержанием микрокремнезема**  
**Fig. 8 - DTA curves of Berezovskaya GRES fly ash with different microsilica content**

Как видно из Рис. 8 с увеличением содержания микрокремнезема уменьшается глубина эндотермического пика при 550 °С, связанного с разложением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что подтверждает полученные выше данные РФА. Уменьшение содержания гидроксида кальция связано с тремя факторами. Во-первых, как показано ниже по результатам исследования экзотермии, скорость гидратации извести резко замедляется в присутствии микрокремнезема и в системе длительное время сохраняется непрореагировавшая свободная известь. Во-вторых, происходит реакция между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$  с образованием небольшого количества гидросиликатов кальция, о чем свидетельствуют незначительные эффекты на термограммах в интервале 150-270 °С, связанные с дегидратацией силикатов. В-третьих, эндотермические пики в интервале 890-920 °С свидетельствуют о разложении карбоната кальция, образовавшегося в результате карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  углекислотой воздуха при твердении образцов.

### 3.3 Определение предела прочности при сжатии

Результаты определения предела прочности при сжатии образцов приведены на диаграмме Рис. 9.



**Рис. 9 - Результаты определения предела прочности при сжатии образцов зольно-песчаного раствора Q1-Q4**

**Fig. 9 - Compressive strength test results of sand-fly ash mortar Q1-Q4**

Из Рис. 9 видно, что прочность образцов растет с увеличением содержания микрокремнезема. В среднем на каждый процент введенного MS предел прочности при сжатии возрастает на 2,7 %. Увеличение прочности золы при добавлении к ней 42,9 % MS составило 119 %, т.е. более, чем в 2 раза. Следует отметить низкую прочность испытанных составов зольно-

Usanova, K.Y.; Barabanshchikov, Y.G.; Uhanov, A.V.; Kalachev, A.I.

Neutralization of high-calcium fly ash expansion;

2022; *Construction of Unique Buildings and Structures*; **103** Article No 10302. doi: 10.4123/CUBS.103.2



песчаного раствора, однако, надо иметь в виду, что соотношение вяжущее/песок в этих растворах составляет от 1:5 до 1:7.

На основе предварительных, не публикуемых здесь данных, установлено, что прочность и водостойкость составов на основе золы уноса Берёзовской ГРЭС можно повысить добавкой некоторых ускорителей твердения.

## 4 Conclusions / Заключение

1. Зола уноса Берёзовской ГРЭС, улавливаемая электрофильтрами, благодаря химическому составу способна к самостоятельному схватыванию и твердению. Из-за большого количества свободной извести твердение Берёзовской золы сопровождается сильным расширением и растрескиванием, благодаря чему эта зола не находит применения как вяжущее или как добавка к бетону, а также не пригодна для грануляции.

2. Осуществлен поиск добавок к золе, которые могли бы предотвратить расширение. Были испытаны в кольцах Ле Шателье следующие вещества: кремниевая кислота  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , микрокремнезем МКУ-85,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – реактив, гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – реактив, метакаолин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , трепел Фокинского месторождения, жидкое стекло  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ , микрофибриллированная целлюлоза. Наибольший эффект получен от кремниевой кислоты и микрокремнезема, а наименьший от жидкого стекла, трепела и микроцеллюлозы.

3. Расширение и растрескивание золы можно полностью предотвратить добавкой микрокремнезема в количестве около 40 % от массы золы. При меньших значениях наблюдается расширение и, тем большее, чем меньше содержание микрокремнезема.

4. Установлено, что микрокремнезем, позволяя золе нормально твердеть и набирать прочность в воздушных условиях, не обеспечивает отвержденным составам достаточной водостойкости. При помещении в воду образцы разбухают и растрескиваются.

5. На основании результатов РФА и ДТА установлено, что при отсутствии микрокремнезема свободная известь в золе за 11 суток полностью гидратируется, давая наибольшую степень расширения. В присутствии микрокремнезема гидратация извести к указанному сроку происходит не полностью и расширение уменьшается. В системе остается непогашенная свободная известь. Её количество растет с увеличением содержания микрокремнезема, а содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , соответственно, уменьшается.

6. Данная работа является предварительной оценкой эффективности микрокремнезема как добавки к золе уноса Берёзовской ГРЭС в отношении ее расширения при гидратации, вследствие высокого содержания свободной извести. На основе ряда данных, не вошедших в статью, установлено, что прочность и водостойкость составов на основе золы уноса Берёзовской ГРЭС и микрокремнезема можно повысить добавкой некоторых ускорителей твердения.

## 5 Acknowledgements

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90015.



## References

1. Vatin, N.; Barabanshchikov, Y.; Usanova, K.; Akimov, S.; Kalachev, A.; Uhanov, A. Cement-based materials with oil shale fly ash additives. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* **2020**, *578*.
2. Barabanshchikov, Y.; Usanova, K. Influence of High-Calcium Oil Shale Ash Additive on Concrete Properties. *Lecture Notes in Civil Engineering* **2021**, *150 LNCE*, 23–34.
3. Juenger, M. C. G.; Snellings, R.; Bernal, S. A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. *Cem Concr Res* **2019**, *122*, 257–273.
4. Teixeira, E. R.; Mateus, R.; Camões, A. F.; Bragança, L.; Branco, F. G. Comparative environmental life-cycle analysis of concretes using biomass and coal fly ashes as partial cement replacement material. *J Clean Prod* **2016**, *112*, 2221–2230.
5. Amran, M.; Fediuk, R.; Murali, G.; Avudaiappan, S.; Ozbakkaloglu, T.; Vatin, N.; Karelina, M.; Klyuev, S.; Gholampour, A. Fly ash-based eco-efficient concretes: A comprehensive review of the short-term properties. *Materials* **2021**, *14*.
6. Barabanshchikov, Y.; Usanova, K.; Akimov, S.; Uhanov, A.; Kalachev, A. Influence of electrostatic precipitator ash “zolest-bet” and silica fume on sulfate resistance of Portland cement. *Materials* **2020**, *13*, 1–13.
7. Usanova, K. Properties of Cold-Bonded Fly Ash Lightweight Aggregate Concretes. *Lecture Notes in Civil Engineering* **2020**, *70*, 507–516.
8. Narattha, C.; Chaipanich, A. Effect of curing time on the hydration and material properties of cold-bonded high-calcium fly ash–Portland cement lightweight aggregate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2020**, *145:5* **2020**, *145*, 2277–2286.
9. Xu, G.; Shi, X. Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. *Resour Conserv Recycl* **2018**, *136*, 95–109.
10. Zhang, N.; Yu, H.; Gong, W.; Liu, T.; Wang, N.; Tan, Y.; Wu, C. Effects of low- and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement. *Constr Build Mater* **2020**, *230*, 116951.
11. Fan, W. J.; Wang, X. Y.; Park, K. B. Evaluation of the Chemical and Mechanical Properties of Hardening High-Calcium Fly Ash Blended Concrete. *Materials* **2015**, *Vol. 8, Pages 5933-5952* **2015**, *8*, 5933–5952.
12. Goenawan, V.; Antoni; Hardjito, D. A Preliminary Study on Cracking Tendency of Cement Paste Incorporating High Calcium Fly Ash. *Applied Mechanics and Materials* **2015**, *815*, 158–163.
13. Shehata, M. H.; Thomas, M. D. A. The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to alkali–silica reaction. *Cem Concr Res* **2000**, *30*, 1063–1072.
14. Dhole, R.; Thomas, M. D. A.; Folliard, K. J.; Drimalas, T. Sulfate resistance of mortar mixtures of high-calcium fly ashes and other pozzolans. *ACI Mater J* **2011**, *108*, 645–654.
15. Antiohos, S.; Tsimas, S. Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems. *Cem Concr Compos* **2005**, *2*, 171–181.
16. Korpa, A.; Seiti, B.; Xhaxhiu, K.; Mele, A.; Trettin, R. Processing of high sulphate and free lime calcareous coal fly ash for producing high volume blended cements and complying grade products employed in civil engineering. *Zastita materijala* **2014**, *55*, 251–258.
17. Tsimas, S.; Moutsatsou-Tsima, A. High-calcium fly ash as the fourth constituent in concrete: problems, solutions and perspectives. *Cem Concr Compos* **2005**, *27*, 231–237.
18. Klyuev, S. v.; Bratanovskiy, S. N.; Trukhanov, S. v.; Manukyan, H. A. Strengthening of concrete structures with composite based on carbon fiber. *J Comput Theor Nanosci* **2019**, *16*, 2810–2814.
19. Chen, B.; Liu, J. Effect of fibers on expansion of concrete with a large amount of high f-CaO fly ash. *Cem Concr Res* **2003**, *33*, 1549–1552.
20. Klyuev, S. v.; Khezhev, T. A.; Pukharenko, Y. v.; Klyuev, A. v. Fibers and their Properties for Concrete Reinforcement. *Materials Science Forum* **2019**, *945*, 125–130.
21. Anthony, E. J.; Bulewicz, E. M.; Dudek, K.; Kozak, A. The long term behaviour of CFBC ash–water systems. *Waste Management* **2002**, *22*, 99–111.
22. Domanskaya, I.; Oleynik, V.; Minyazev, D. ICSC Problems and Perspectives of high-calcium fly ash from heat power plants in the composition of “green” building materials.
23. Sheng, G.; Li, Q.; Zhai, J.; Li, F. Self-cementitious properties of fly ashes from CFBC boilers co-firing coal and high-sulphur petroleum coke. *Cem Concr Res* **2007**, *37*, 871–876.



24. Качаев, Г. В.; Демиденко., Г. А.; Фомина, Н. В. Эколого-токсикологическая оценка искусственных смесей, созданных на основе золошлаков Березовской ГРЭС-1 и рекомендуемых для восстановления природных экосистем. *Вестник КрасГАУ* **2011**, 161–164.

25. Dongyun, T.; Xiaoli, X.; Hua, L.; Huaqiang, C. Quantitative Study on Hydration Process of f-CaO in Cement Paste. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials* **2020**, 23, 18–24.

26. Nguyen, T. B. T.; Chatchawan, R.; Saengsoy, W.; Tangtermsirikul, S.; Sugiyama, T. Influences of different types of fly ash and confinement on performances of expansive mortars and concretes. *Constr Build Mater* **2019**, 209, 176–186.

27. He, S.; Zhu, X.; Bao, W.; Zhao, W.; Jin, D. Study on expansion of circulating fluidized bed combustion coal ash. *Adv Mat Res* **2012**, 518–523, 3501–3506.

28. Deng, M.; Hong, D.; Lan, X.; Tang, M. Mechanism of expansion in hardened cement pastes with hard-burnt free lime. *Cem Concr Res* **1995**, 25, 440–448.