

УДК 691

**ЗОЛОЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ  
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ГИДРОУДАЛЕНИЯ**

*В.Б. Петропавловская, Х.А. Микаелян,  
К.С. Петропавловский, Т.Б. Новиченкова  
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Петропавловская В.Б., Микаелян Х.А.,  
Петропавловский К.С., Новиченкова Т.Б., 2024

**Аннотация.** Отмечено, что решать материаловедческую задачу по формированию структуры композиционных материалов, отвечающих требованиям принципов устойчивого развития, путем формирования новейших подходов к разработке низкоуглеродистых композиционных вяжущих необходимо совместно с задачей рационального использования природных ресурсов за счет вовлечения многотоннажных объемов отходов промышленного производства. Приведены результаты исследования влияния алюмосиликатного золыного продукта на свойства золоцементного вяжущего. Сделан вывод, что алюмосиликатный продукт обогащения золошлаковыми отходами не оказывает негативного воздействия на процесс структурообразования искусственного золоцементного камня. В ходе испытаний золоцементной композиции на равномерность изменения объема было установлено, что продукт благоприятно воздействует на твердение золоцементного камня.

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы, устойчивое развитие, композиционные вяжущие.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2024-2-33-41**

**ВВЕДЕНИЕ**

В сферу наиболее актуальных задач строительного материаловедения в настоящее время входят вопросы получения вяжущих и бетонов, в полной мере отвечающих приоритетным целям устойчивого развития ООН [1].

В рамках обеспечения использования рациональных моделей потребления и производства необходимо исследовать всевозможные отходы промышленности для замены природного сырья в производстве строительных материалов. Это позволит сохранить природную среду, улучшить экологическую обстановку, сократить выбросы углекислого газа, а также уменьшить площади, занимаемые отходами. Так, в результате деятельности предприятий топливно-энергетического комплекса и горнодобывающей промышленности образуются многотоннажные отходы золы [1–6]. Они занимают значительную территорию, могут служить причиной многих серьезных природных катастроф, загрязняют воздух и источники воды [11, 12]. В то же время вышеназванные отходы могут быть успешно использованы в строительной индустрии, которая постоянно нуждается в больших объемах сырьевых ресурсов [1, 5, 6, 9–11]. Так, цемент и бетон способны «поглотить» значительную долю дисперсных отходов промышленности; особую значимость имеют золы ТЭС, потребляемая при производстве цемента доля которых составляет сегодня около 5 %.

Иными словами, известны технологии применения отходов золы в производстве цемента. Поскольку при изготовлении портландцемента одной из основных задач является борьба с выбросами диоксида углерода, то вовлечение отходов золы как компонента вяжущего даст шанс снизить негативное воздействие этого диоксида. Так, согласно статистическим данным, около 60 % выбросов диоксида углерода приходится на обжиг известняка. Последний служит основным сырьем в производстве портландцементного клинкера. Известно, что в ходе получения 1 т цемента образуется 918 кг CO<sub>2</sub> [10], а выделение CO<sub>2</sub> оказывает парниковый эффект и вызывает глобальное потепление.

Вовлечение максимально возможного объема зол и шлаков [1, 13–14] в производство такого нужного вяжущего, как цемент, позволит улучшить экологическую обстановку и снизить выбросы CO<sub>2</sub>. Но эти техногенные ресурсы могут стать ценным компонентом не только цементных смесей и бетонов, но и других востребованных строительных материалов (геополимеров, газобетона, силикатных и керамических изделий) [1]. Подобное применение зол и шлаков – актуальная тема, так как только на территории Российской Федерации накоплено около 1,6 млрд т золошлаковых отходов (ЗШО), а годовой объем образования ЗШО составляет до 80 млн т [1].

Состояние золы или шлака может потребовать проведения дополнительного обогащения или внедрения вспомогательных операций. Поскольку сжигание угля приводит к образованию ЗШО со сложным составом, то есть в основном содержащих несгоревший углерод (5–25 %), летучую золу (30–80 %) и шлак (10–70 %) (все зависит от типа угля и процесса сжигания) [3], то разделение компонентов отходов будет способствовать наиболее эффективной утилизации, что повысит качество конечного продукта и процент использования зольных отходов [13]. Так, совместное применение цементного вяжущего, обогащенной золы, известняка и химической добавки отражается на интенсификации процессов гидратации композиционного вяжущего при твердении и увеличивает его активность до 62 %, как показывают исследования [10]. Прочность цемента с добавкой обогащенной золы в возрасте 3 сут естественного твердения в 2 раза превышает прочность контрольного состава. Но ученые отмечают и изменение реологических свойств цементной смеси. Такие исследования, как и многие другие, посвящены наиболее востребованным и изученным отходам золы-уноса (летучей золы) с высоким содержанием кальция. Менее изучены кислые золы с низким содержанием кальция. Данный вид отходов в современных строительных технологиях не находит широкого применения, так как для его хранения нужны огромные площади. К тому же по технологии такой зольный отход удаляется с помощью воды, что отражается на его свойствах. В результате зола характеризуется неоднородным составом, а также наличием достаточно большого объема примесей.

Вызывает трудности в переработке указанных зольных отходов при производстве современных цементов и бетонов непостоянный состав частиц по размерам. В первую очередь это касается содержания частиц в диапазоне наиболее крупных фракций в составе золошлаковой смеси [8]. Они содержат наиболее «критичные» фракции с высоким содержанием расплава.

Чтобы получить композиционное вяжущее с высокими эксплуатационными свойствами на основе компонентов ЗШО, в работе исследовалось влияние алюмосиликатного зольного продукта на свойства золоцементного вяжущего.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Была использована зольная фракция с размерами зерен 0–120 мкм, которая прошла обработку. Ее разделили на отдельные компоненты. После физико-химической обработки было достигнуто высокое качество ультрадисперсного зольного порошка. Он имеет достаточно стабильные химические и физико-механические свойства. Предлагаемая обработка зольного порошка позволяет в дисперсной системе получать структуру с большим числом контактов. Ультрадисперсный состав зольного порошка требует дополнительной пластификации дисперсной системы. Несмотря на то что в процессе дополнительного помола происходит разрушение оставшихся после обработки крупнопористых частиц, введение пластификатора способствует улучшению реологических характеристик композиций, а следовательно, повышению прочности и плотности модифицированного цементного камня с добавкой микронаполнителя.

В целях замены части цемента высокодисперсным отходом в работе исследовалась возможность использования для этого зольного обогащенного продукта переработки золошлаковых смесей ТЭС. Продукт был получен методом флотации. Для изучения была выбрана зола ТЭС Московской области. Зола образовалась в результате сжигания бурых углей и гидроудаления отходов этого сжигания. Вовлечение составляющих золошлаковых отходов ТЭС для модификации и повышения эффективности цементных вяжущих – актуальная задача в настоящее время как для России, так и для других стран, имеющих значительные объемы подобных отходов [1, 11–13].

Природа сжигаемого топлива и способ удаления продуктов сжигания отразились на химическом и минералогическом составе кислой золы: в составе преобладают алюминатные и силикатные фазы с небольшим содержанием кальциевых и магниевых фаз.

Как и другие золы от сжигания углей, исследуемая золошлаковая смесь имеет минеральную и органическую составляющие.

В ходе флотации золошлаковый отход разделяется на несколько отдельных частей: углеродную, алюмосиликатную, железосодержащую. Это отражается на химическом составе каждого из продуктов обогащения.

В результате обогащения и магнитной сепарации в заводских условиях были получены различные зольные продукты. В данном исследовании применялась алюмосиликатная составляющая. Основными компонентами, содержащимися в алюмосиликатном продукте, являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые в сумме составили 87–96 %. Содержание оксидов кальция и магния в сумме варьировалось в пределах 4–8 %. Сумма оксидов  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  невелика и не превысила 2–3 %. Содержание серы в золе находилось в диапазоне 0,1–0,16 %. Содержание таких оксидов, как  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , составило менее 1 %.

Отход имеет гранулометрический состав (рис. 1) со средним размером частиц 13,56 мкм. В качестве основного компонента использовали цементное вяжущее. Свойства цементного вяжущего ExtraCEM 500 приведены в таблице.

Характеристики портландцемента ExtraCEM 500

Свойство	Единица измерения	Величина
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Класс по прочности	–	42,5Б
Предел прочности при сжатии в возрасте 2 сут	МПа	26,2

Окончание таблицы

1	2	3
Предел прочности при изгибе в возрасте 2 сут	МПа	4,9
Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут	МПа	49,1
Предел прочности при изгибе в возрасте 28 сут	МПа	7,6

Испытания физико-механических свойств золоцементного камня проводились с использованием аттестованных методик и образцов размерами  $20 \times 20 \times 20$  мм (рис. 2). Изучалось влияние зольного продукта на прочность, плотность и равномерность изменения объема золоцементного камня (рис. 3) с содержанием алюмосиликатного компонента золошлаковой смеси в количестве 30 % от массы цемента, поскольку смесь может заменить часть портландцемента в составе вяжущего благодаря близости химического состава подобных смесей к глинам (при этом не требуется расходовать энергию на дегидратацию).

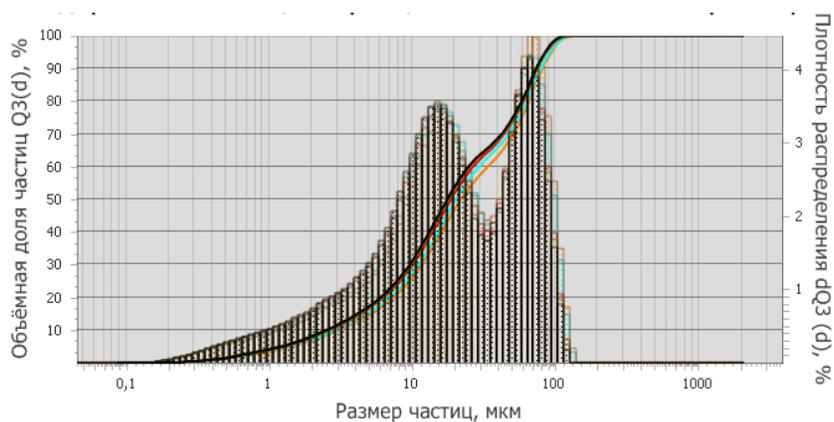


Рис. 1. Распределение частиц по размерам в составе алюмосиликатной части золошлаковой смеси ТЭС Московской области



а



б

Рис. 2. Внешний вид золоцементного искусственного камня:  
а – до разрушения при испытании; б – после разрушения

### ***РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ***

Анализ полученных результатов физико-химических исследований образцов золоцементного камня показал, что алюмосиликатный продукт обогащения ЗШО не оказывает негативного воздействия на процесс структурообразования искусственного золоцементного камня (рис. 3). В ходе испытаний золоцементной композиции на равномерность изменения объема установлено, что продукт благоприятно сказывается на твердении золоцементного камня. На образцах не обнаружены радиальные трещины; нет трещин, доходящих до краев, а также трещин или сетки мелких трещин, видимых невооруженным глазом или с помощью лупы. Не найдены на поверхности образцов какие-либо искривления и увеличение их объема.



Рис. 3. Внешний вид и поверхность образцов золоцементной композиции после испытаний

Были также исследованы основные физико-механические характеристики золоцементной структуры согласно требованиям соответствующих ГОСТов. Были получены закономерности влияния содержания переработанного продукта топливных отходов ТЭС Московской области (алюмосиликатной добавки) и водотвердого отношения на предел прочности (рис. 4) и среднюю плотность (рис. 5) искусственного камня.

Установлено, что введение добавки алюмосиликатного компонента увеличивает прочность камня в случае небольших значений водотвердого отношения, тогда как при повышенных значениях указанного отношения характер зависимости меняется.

В случае малых (в пределах изученного диапазона) значений водотвердого отношения проявляются наилучшие свойства алюмосиликатных микросфер; эти микросферы положительно влияют на реологические свойства смеси. В случае больших значений водотвердого отношения позитивные свойства нивелируются из-за высокого содержания воды, создающей структуру с повышенной пористостью.

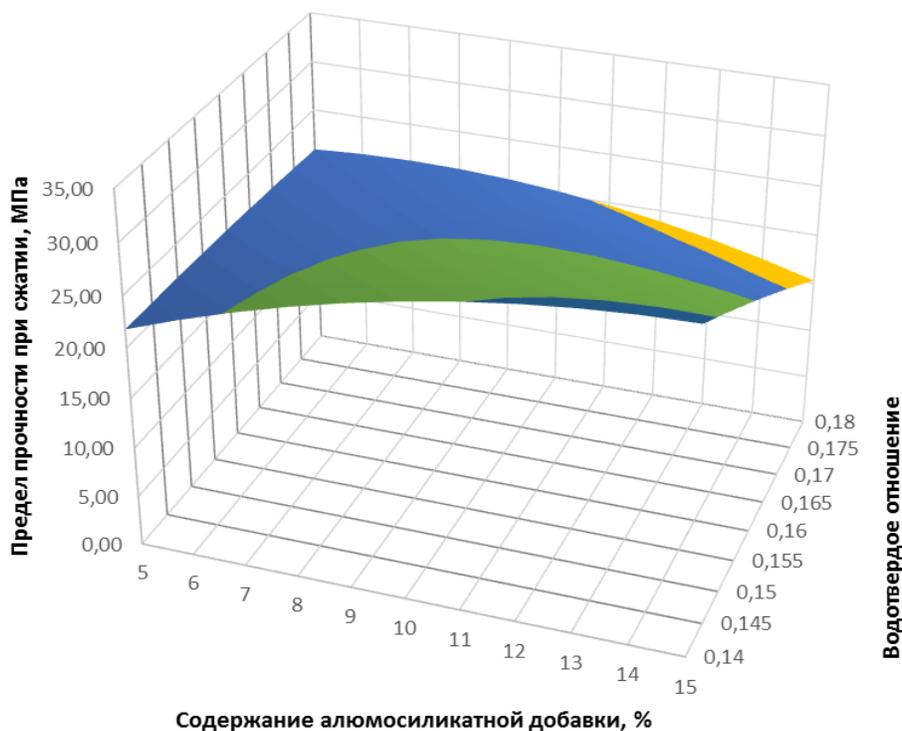


Рис. 4. Влияние содержания алюмосиликатной добавки на прочность образцов золоцементной композиции

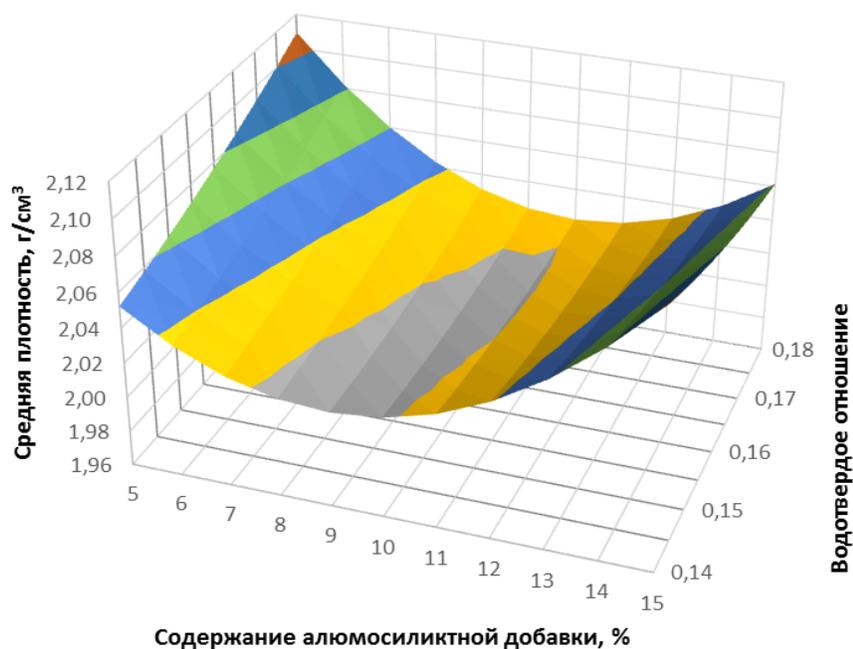


Рис. 5. Влияние содержания зольного продукта на плотность образцов золоцементной композиции

Исследования пористости подтверждают результаты изучения прочности при высоких значениях водотвердого отношения. Характер зависимости плотности от водотвердого отношения такой же, как у зависимости прочности от указанного отношения при максимальном содержании алюмосиликатной добавки. Однако при малом содержании микросфер зависимость плотности от этого отношения иная. Средняя плотность при увеличении водосодержания возрастает до максимального значения. Следовательно, наилучшие результаты по критериям плотности и прочности были достигнуты для состава с максимальным количеством микросфер при минимальном содержании воды. Отметим, что исследования будут продолжены.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, доказано, что введение переработанного продукта топливных отходов ТЭС Московской области повышает экономическую эффективность материала, что является положительным аспектом утилизации данного отхода в производстве золоцементного вяжущего.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-49-03004).

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Yatsenko E.A., Goltzman B.M., Izvarin A.I., Kurdashov V.M., Smoliy V.A., Ryabova A.V., Klimova L.V. Recycling ash and slag waste from thermal power plants to produce foamed geopolymers // *Energies*. 2023. № 16 (22), pp. 7535.
2. Makul N., Fediuk R., Amran M., Al-Akwa M.S., Pralat K., Nemova D., Petropavlovskii K., Novichenkova T., Petropavlovskaya V., Sulman M. Utilization of biomass to ash: An overview of the potential resources for alternative energy // *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 21.
3. Макаренко С.В., Байшев Д.И., Хохряков О.В., Хозин В.Г. Влияние зол-уноса и золошлаковых смесей ТЭС ОАО «Иркутскэнерго» на свойства цемента // *Известия КГАСУ*. 2014. № 4 (30). С. 278–283.
4. Buryanov A., Petropavlovskaya V., Novichenkova T., Petropavlovskii K. Simulating the structure of gypsum composites using pulverized basalt waste. URL: [https://www.researchgate.net/publication/318657163\\_Simulating\\_the\\_structure\\_of\\_gypsum\\_composites\\_using\\_pulverized\\_basalt\\_waste](https://www.researchgate.net/publication/318657163_Simulating_the_structure_of_gypsum_composites_using_pulverized_basalt_waste) (дата обращения: 11.08.2024).
5. Цырятьева А.В. Зола гидроудаления как компонент геополимеров. *Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: Материалы межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов*. Апатиты: ФГБУН ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2015. С. 134–138.
6. Салиева М.Г. Некоторые аспекты использования золы гидроудаления в строительной индустрии // *Материаловедение*. 2019. № 2 (30). С. 101–103.
7. Petropavlovskaya V., Sulman M., Novichenkova T., Sidorov A., Petropavlovskii K. Ultra-dispersed ash filler for dispersed binding systems // *Chemical Engineering Transactions*. 2021. Vol. 88, pp. 1003–1008.
8. Petropavlovskaya V., Sulman M., Novichenkova T., Petropavlovskii K. Corrosion resistant fine-grained ash concrete for repairs of constructions in the linen production // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 1926, pp. 012045.

9. Petropavlovskaya V., Novichenkova T., Petropavlovskii K., Aleksandrova O., Fischer H. Application of fuel ash as a microfiller in cement dispersion systems // *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1037, pp. 729–736.
10. Petropavlovskaya V., Novichenkova T., Petropavlovskii K., Aleksandrova O., Fischer H. Application of fuel ash as a microfiller in cement dispersion systems // *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1037, pp. 729–736.
11. Sotnikova O., Zhidko E., Tenyachkin S. The use of ash and slag waste in the production of building materials // *Modern Problems in Construction*. 2022. Vol. 287, pp. 311–320.
12. Fediuk R., Makarova N., Qader D., Petropavlovskaya V., Novichenkova T., Sulman M., Petropavlovskii K. Combined effect on properties and durability performance of nanomodified basalt fiber blended with bottom ash-based cement concrete: ANOVA evaluation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. № 23, pp. 2642–2657.
13. Quang N.D.V., Fedosov S.V., Aleksandrova O.V., Lukyanova N.A. The effect of mineral admixtures and fine aggregates on the characteristics of high-strength fiber-reinforced concrete // *Materials*. 2022. Vol. 15, pp. 8851.
14. Koo Kyung Mo, Ahn Sang Hyeok, Han Gyu Young, Park Dong Cheol, Park Jae Beom. Rapid hardening cement composition modified concrete composition comprising the same and road pavement method using the same. URL: <https://typeset.io/papers/rapid-hardening-cement-composition-modified-concrete-33lecnpzip> (дата обращения: 11.08.2024).

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ** Виктория Борисовна – доктор технических наук, профессор кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: victoriapetrop@gmail.com

**МИКАЕЛЯН** Хачатур Арсенович – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xach200@mail.ru

**ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ** Кирилл Сергеевич – кандидат технических наук, научный сотрудник Института нано- и биотехнологий, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kspetropavlovsky@gmail.com

**НОВИЧЕНКОВА** Татьяна Борисовна – кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tanovi.69@mail.ru

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Петропавловская В.Б., Микаелян Х.А., Петропавловский К.С., Новиченкова Т.Б. Золоцементные композиции на основе золошлаковых отходов гидроудаления // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 2 (22). С. 33–41.

**ASH CEMENT COMPOSITIONS  
ON THE BASIS OF ASH  
AND SLAG WASTES OF HYDROPOWER REMOVAL**

*V.B. Petropavlovskaya, Kh.A. Mikaelyan,  
K.S. Petropavlovskii, T.B. Novichenkova  
Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** It is noted that it is necessary to solve the material science problem of forming the structure of composite materials that meet the requirements of the principles of sustainable development by forming the latest approaches to the development of low-carbon composite binders together with the task of rational use of natural resources through the involvement of multi-tonnage volumes of industrial waste. The results of investigation of the influence of aluminosilicate ash product on the properties of ash cement binder are given. It is concluded that the aluminosilicate product of ash and slag waste enrichment does not have a negative impact on the process of structure formation of artificial ash cement stone. During the tests of ash and cement composition on the uniformity of volume change it was found that the product has a favorable effect on the hardening of ash and cement stone.

**Keywords:** ash and slag waste, sustainable development, composite binders.

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*PETROPAVLOVSKAYA Viktoriya Borisovna* – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Production of Building Products and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: victoriapetrop@gmail.com

*MIKAELIAN Khachatur Arsenovich* – Master’s Degree Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xach200@mail.ru

*PETROPAVLOVSKII Kirill Sergeevich* – Candidate of Technical Sciences, Researcher of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: kspetropavlovsky@gmail.com

*NOVICHENKOVA Tatiana Borisovna* – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Production of Building Products and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: tanovi.69@mail.ru

**CITATION FOR AN ARTICLE**

Petropavlovskaya V.B., Mikaelyan Kh.A., Petropavlovskii K.S., Novichenkova T.B. Ash cement compositions on the basis of ash and slag wastes of hydropower removal // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 2 (22), pp. 33–41.