

УДК 666.91

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.33

Научная специальность ВАК: 2.6.17 Материаловедение (технические науки)

EDN wxieid

DOI 10.62980/2076-0655-2024-262-273

САМОУПРОЧНЕННЫЕ ГИПСОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЗОЛ-УНОСА

Петропавловский К.С.¹, Каляскин П.А.¹, Петропавловская В.Б.¹, Новиченкова Т.Б.¹

¹Тверской государственный технический университет

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена исследованиям самоупрочнённого гипсового камня, обладающего повышенными прочностными показателями и низкой ползучестью благодаря армированию гипсовой матрицы нитевидными кристаллами этtringита. Однако при данном способе самоупрочнения могут возникать трудности с обеспечением достаточного объема щелочной среды при использовании насыщенного раствора гидроксида кальция, получаемого гашением воздушной кальциевой извести. Упрощение способа достигается при замене насыщенных растворов извести порошковидными смесями зол-уноса, улавливаемых электрофилтационными системами при сжигании углей Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна на тепловых электростанциях. Гипсовый композит на основе зол-уноса обладает повышенной прочностью, что подтверждает возможность эффективного использования зол-уноса от сжигания бурых углей в строительных гипсовых композитах, применяемых для создания конструктивных элементов зданий. По данным исследования результатов микроскопических съёмок получаемой самоупрочнённой структуры, формирующаяся гипсовая матрица становится более плотной с разнонаправленными по расположению кристаллами и включенными в работу микросферами золы-уноса. Утилизация отходов зол-уноса в составе упрочненных композитов позволяет не только упростить способ самоупрочнения, снизить затраты, но и решить проблему утилизации химически активной золы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гипс, зола-унос, упрочнение, структура,

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Петропавловский К.С., Каляскин П.А., Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б. Самоупрочненные гипсовые композиции на основе зол-уноса // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, № 3. – С. 262-273, DOI 10.62980/2076-0655-2024-262-273, EDN wxieid

Type of article - scientific article

OECD 2.05 Materials engineering

PM MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY

EDN wxieid

DOI 10.62980/2076-0655-2024-262-273

SELF-STRENGTHENED GYPSUM COMPOSITIONS BASED ON FLY ASH

Petropavlovskii K.S.¹, Kalyaskin P.A.¹, Petropavlovskaya V.B.¹, Novichenkova T.B.¹

¹ Tver State Technical University

ABSTRACT

This work is devoted to the study of self-reinforced gypsum stone with increased strength properties and low creep due to the reinforcement of the gypsum matrix with filiform ettringite crystals. However, with this method of self-reinforcement, difficulties may arise in providing a sufficient volume of an alkaline medium when using a saturated solution of calcium hydroxide obtained by slaking air calcium lime. The method is simplified by replacing saturated lime solutions with powder mixtures of fly ash captured by electrostatic precipitator systems during combustion of coals from the Kansk-Achinsk brown coal basin at thermal power plants. Gypsum composite based on fly ash has increased strength, which confirms the possibility of effective use of fly ash from the combustion of brown coal in building gypsum composites used to create structural elements of buildings. According to the study of the results of microscopic imaging of the resulting self-reinforced structure, the forming gypsum matrix becomes denser with differently directed crystals and fly ash microspheres included in the work. Utilization of fly ash waste in the composition of reinforced composites allows not only to simplify the method of self-reinforcement, reduce costs, but also to solve the problem of recycling chemically active ash.

KEY WORDS: gypsum compositions, fly ash, waste from thermal power plants, structure, hardening, reinforcement

FOR CITATION: Petropavlovskii K.S., Kalyaskin P.A., Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B. Self-strengthened gypsum compositions based on fly ash // Technique and technology of silicates. – 2024. Vol. – 31, No-3. – Pp. 262 – 273, DOI 10.62980/2076-0655-2024-262-273, EDN wxieid

ВВЕДЕНИЕ

Строительные композиты на основе минеральной вяжущей матрицы и минеральных наполнителей характеризуются рядом преимуществ, обусловленных их внутренней структурой. Так, при соединении непрерывного объема матричного вещества и прерывистой твердой фазы в виде вводимых сфероидальных или близких к ним по форме частиц нано- или микронного размера, кристаллов, имеющих таблитчатую, иглоподобную или волокнистую (нитевидную) форму или их сочетаний в одном объеме формируется материал с особыми свойствами, прежде всего – физико-химическими и физико-механическими. Вводимые наполнители в этом случае выступают в роли армирующих / упрочняющих материалов или нано- или микрочастиц, повышающих структурную плотность путем заполнения свободного пространства между элементами матричного вещества.

Известно, что любое минеральное вяжущее может характеризоваться дефектами структуры на различных масштабных уровнях. Сдерживать эти дефекты призваны в современных композитах армирующие материалы [1]. Это могут быть разнообразные армирующие сетки, нетканые материалы, волокна, фибра и т.д. На микро- и наноуровнях, т.е. на уровне цементирующего вещества (вяжущей матрицы) подход к армированию сильно варьируется, что определяется выбором вяжущего вещества. Однако вопрос о прочности матрицы, т.е. о том, как осуществляется армирование на микро- и наноуровнях, остается приоритетным для исследования.

Композиты на основе гипсовой матрицы являются одними из самых современных строительных компонентов благодаря своей экономичности, энергоэффективности, огнестойкости, экологичности, доступности, технологичности и простоте.

Увеличение плотности упаковки частиц в составе вяжущего и вводимых наполнителей является одним из наиболее очевидных методов повышения прочности гипсовой матрицы. Зола-уноса может быть использована в качестве такого наполнителя для гипсового композита [2]. Этот тонкодисперсный материал образуется при сжигании твердого топлива на электростанциях и улавливается электрофильтрами. Химический состав золы-уноса от сжигания твердого топлива определяется химическим и минеральным составом сжигаемых углей и технологией их сжигания [3]. На изменение состава и свойств золы влияет метод ее сбора [4]. Зола-уноса может изменять свои свойства при длительном хранении. Так, золы, хранящиеся в закрытых резервуарах сразу после их сбора, будут отличаться от зол, хранящихся в золоотвалах на открытых пространствах [5]. Последние способны загрязнять и воздушную окружающую среду, и водную, путем миграции, что превращает золоотвалы в источник повышенной опасности для окружающей среды [6], (Радиация). Примером такого загрязнения могут служить золоотвалы Березовской ГРЭС, одной из крупнейших по тепловой мощности и по вкладу многофакторного воздействия среди тепловых станций в России [7]. Поэтому использование этой золы в составе гипсовых композитов может позволить решить экологические проблемы региона.

Действительно, частичная замена вяжущего золой на первый взгляд может показаться крайне перспективной.

INTRODUCTION

Construction composites based on a mineral binder matrix and mineral fillers are characterized by a number of advantages due to their internal structure. Thus, when combining a continuous volume of matrix substance and a discontinuous solid phase in the form of introduced spheroidal or close to them in shape particles of nano- or micron size, crystals having a tabular, needle-like or fibrous (filamentary) shape or their combinations in one volume, a material with special properties is formed, primarily - physical and chemical and physical and mechanical properties. In this case, the introduced fillers act as reinforcing / strengthening materials or nano- or microparticles that increase the structural density by filling the free space between the elements of the matrix substance. It is known that any mineral binder can be characterized by structural defects at various scale levels. Reinforcing materials are designed to contain these defects in modern composites [1]. These can be various reinforcing meshes, non-woven materials, fibers, fiber, etc. At the micro- and nanolevels, i.e. at the level of the cementing substance (binder matrix), the approach to reinforcement varies greatly, which is determined by the choice of binder. However, the issue of matrix strength, i.e. how reinforcement is carried out at the micro- and nanolevels, remains a priority for research.

Gypsum matrix-based composites are among the most modern building components due to their cost-effectiveness, energy efficiency, fire resistance, environmental friendliness, availability, manufacturability and simplicity.

Increasing the packing density of particles in the binder and introduced fillers is one of the most obvious methods for increasing the strength of the gypsum matrix. Fly ash can be used as such a filler for gypsum composites [2]. This finely dispersed material is formed during the combustion of solid fuels at power plants and is captured by electrostatic precipitators. The chemical composition of fly ash from the combustion of solid fuels is determined by the chemical and mineral composition of the coals burned and the technology of their combustion [3]. The composition and properties of the ash are affected by the method of its collection [4]. Fly ash can change its properties during long-term storage. Thus, ash stored in closed reservoirs immediately after its collection will differ from ash stored in ash dumps in open spaces [5]. The latter are capable of polluting both the air and water environments through migration, which turns ash dumps into a source of increased danger to the environment [6], (Radiation). An example of such pollution is the ash dumps of the Berzovskaya SDPP, one of the largest in terms of thermal capacity and the contribution of multifactorial impact among thermal power plants in Russia [7]. Therefore, the use of this ash in gypsum composites can help solve the environmental problems of the region.

Indeed, partial replacement of the binder with ash may seem extremely promising at first glance.

However, the strength of such a composite may be lower, and often significantly lower, than that of a pure binder. T. Sitole et al. [8] in a study of the possibility of

Однако прочность такого композита может быть ниже, а зачастую и значительно, чем у чистого вяжущего. Т. Ситоле и др. [8] при исследовании возможности производства строительного кирпича из отходов гипса и золы-уноса установили, что, при частичной замене гипсового вяжущего золой от 0 до 40 % прочность композитного материала снижалась из-за низкой реакционной способности золы. В то же время Л. Панда и С. Даш [9] в своей работе утверждают, что добавление летучей золы к цементу в бетонной смеси снижает водопотребность смеси (соотношение вода/цемент) и дает более высокую прочность бетона, чем чистый портландцемент.

Необходимо также отметить, что при больших концентрациях золы возможно ее расширение, из-за чего она не может быть применена как вяжущее или как добавка к бетону [10].

Другие авторы [11] считают возможным применение золы в качестве наполнителя в составе вяжущих, а деструктивный потенциал золы предлагают устранять путем ее термоактивации.

Эффективным способом использования золы-уноса является ее применение совместно с добавками извести и гипса [12, 13, 14]. Однако в этих случаях результирующая прочность на сжатие составляет лишь 1 – 7 МПа.

Перспективными кажутся и использование химической доактивации золы, и полное ее связывание в структуре композита. В первом случае способ имеет недостатки, связанные с опасным использованием концентрированных кислот. Второй способ [15] основан на возможности применения золы-уноса в качестве одного из компонентов самоармированной гипсовой матрицы. Армирование гипсового камня кристаллами этtringита в общем виде осуществляется по следующей реакции:



Для этого в состав сырьевых смесей помимо сернокислого алюминия вводится гидроксид кальция, получаемый гашением воздушной кальциевой извести. Однако при использовании насыщенного раствора гидроксида кальция могут возникать трудности с обеспечением достаточного объема щелочной среды. Решить проблему возможно при замене насыщенных растворов извести порошковидными смесями зол-уноса, улавливаемых электрофильтрационными системами при сжигании углей Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна на тепловых электростанциях. Участвующий в реакции гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может быть полностью замещен порошком золы-уноса. Такая замена позволит получить недорогой экологически безопасный композит, а также эффективно использовать отходы топливной промышленности.

Цель или задачи исследования:

Целью данной работы являлось исследование возможности получения самоупрочненного гипсового камня на основе золы-уноса с высоким содержанием свободного оксида кальция.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать характеристики золы-уноса от сжигания углей Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна;

producing building bricks from gypsum waste and fly ash found that with partial replacement of the gypsum binder with ash from 0 to 40 %, the strength of the composite material decreased due to the low reactivity of the ash. At the same time, L. Panda and S. Dash [9] in their work claim that the addition of fly ash to cement in a concrete mixture reduces the water requirement of the mixture (water/cement ratio) and provides higher concrete strength than pure Portland cement.

It should also be noted that at high concentrations of ash it is possible for it to expand, which is why it cannot be used as a binder or as an additive to concrete [10].

Other authors [11] consider it possible to use ash as a filler in binders, and propose eliminating the destructive potential of ash by its thermal activation.

Another effective way to use fly ash is to use it together with lime and gypsum additives [12, 13, 14]. However, in these cases the resulting compressive strength is only 1 - 7 MPa.

Both the use of chemical additional activation of ash and its complete binding in the composite structure seem promising. In the first case, the method has disadvantages associated with the dangerous use of concentrated acids. The second method [15] is based on the possibility of using fly ash as one of the components of a self-reinforced gypsum matrix. Reinforcement of gypsum stone with ettringite crystals is generally carried out according to the following reaction:

For this purpose, in addition to aluminum sulfate, calcium hydroxide obtained by slaking air calcium lime is introduced into the composition of raw mixtures. However, when using a saturated solution of calcium hydroxide, difficulties may arise in providing a sufficient volume of an alkaline medium. The problem can be solved by replacing saturated lime solutions with powdered mixtures of fly ash captured by electrofiltration systems during the combustion of coal from the Kansk-Achinsk brown coal basin at thermal power plants. Calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ participating in the reaction can be completely replaced by fly ash powder. Such a replacement will make it possible to obtain an inexpensive, environmentally friendly composite, as well as effectively use waste from the fuel industry.

The purpose or objectives of the study:

The purpose of this study was to investigate the possibility of obtaining self-strengthened gypsum stone based on fly ash with a high content of free calcium oxide. To achieve this goal, the following objectives were set:

1. To study the characteristics of fly ash from the combustion of coals from the Kansk-Achinsk brown coal basin;
2. To study the effect of fly ash on the properties of self-reinforced gypsum composite;
3. To analyze the structure and properties of self-reinforced gypsum rock.

- Исследовать влияние золы-уноса на свойства самоупрочненного гипсового композита;
- Провести анализ структуры и свойств самоупрочненного гипсового камня.

Материалы и методы исследования

В качестве основного вяжущего в исследованиях было принято высокопрочное гипсовое вяжущее марки Г-16 производства «Samaragips» с минимальной прочностью образцов на сжатие 16 МПа.

В качестве щелочного наполнителя был использован порошок золы-уноса от сжигания углей Канско-Ачинского месторождения (рис. 1). Пылевидная зола представляла собой многокомпонентную систему, характеризующуюся переменным химико-минеральным составом, зависящим от вида топлива, способа и условия его сжигания на ТЭС, места ее отбора на пути прохождения дымовых газов. Химический состав применяемой золы показал (Табл.1), что основными оксидами в ее составе являются оксиды кальция (46,96 мас. %) и железа (27,97 мас. %). В меньшем количестве присутствуют оксиды алюминия (11,09 мас. %), магния (6,38 мас. %) и титана (5,43 мас. %).

Materials and methods of research

The main binder used in the studies was high-strength gypsum binder grade G-16 produced by «Samaragips» with a minimum compressive strength of samples of 16 MPa.

Fly ash powder from the combustion of coals of the Kansk-Achinsk deposit was used as an alkaline filler (Fig. 1). Dust ash was a multicomponent system characterized by a variable chemical and mineral composition depending on the type of fuel, the method and conditions of its combustion at the thermal power plant, and the place of its selection along the path of flue gases. The chemical composition of the ash used showed (Table 1) that the main oxides in its composition are calcium oxides (46.96 wt. %) and iron (27.97 wt. %). Aluminum oxides (11.09 wt. %), magnesium (6.38 wt. %) and titanium (5.43 wt. %) are present in smaller quantities.

ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗОЛЫ-УНОСА

Table 1. Chemical composition of fly ash

Содержание оксидов, % Oxide content, %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
0,81	11,09	27,97	5,43	46,96	6,38	0,07	0,01

РИСУНОК 1

ВНЕШНИЙ ВИД ЗОЛЫ-УНОСА ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАССЕЙНА

Figure 1

Appearance of fly ash from coal combustion in the Kansk-Achinsk basin



Для корректирования сроков схватывания и плотности смеси выбран поликарбоксилатный пластификатор PC-1021 Еврохим. Содержание пластификатора в составе смеси было постоянным и составляло 1 %.

Для оценки химической активности золы были проведены измерения pH, pCa дисперсной системы зола-дистиллированная вода. Для этого, исходя из предельной растворимости гидроксида кальция – Ca(OH)₂, приготовили раствор из расчета 0,2 г золы на 100 мл воды (pH = 5,55), который был исследован с помощью микропроцессорного иономера И-510 «Аквилон» с использованием универсального комбинированного электрода для

To adjust the setting time and density of the mixture, the polycarboxylate plasticizer PC-1021 Eurochem was selected. The content of the plasticizer in the mixture was constant and amounted to 1 %. To assess the chemical activity of the ash, pH, pCa measurements of the ash-distilled water dispersed system were carried out. For this, based on the maximum solubility of calcium hydroxide - Ca(OH)₂, a solution was prepared at the rate of 0.2 g of ash per 100 ml of water (pH = 5.55), which was studied using an I-510 «Akvilon» microprocessor ion meter using a universal combined electrode for measuring pH and an ion-selective electrode for measuring the concentration of Ca²⁺ ions.

измерения рН и ионоселективного электрода для измерения концентрации ионов Ca^{2+} .

Для данной концентрации раствора водородный показатель достигал значения $\text{pH} = 11,78$ на 10-той минуте растворения и $\text{pH} = 12,05$ на 20-той минуте растворения (рис. 2). рХ был измерен на 5-той минуте и составил более 10^{19} моль/л. Полученные значения соответствуют насыщенному раствору извести, полученному традиционным способом с использованием строительной извести, соответствующей ГОСТ 9179-2018 (ГОСТ 9179-2018 Известь строительная. Технические условия).

Гранулометрический анализ золы выполнялся с помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 (рис. 3), с программным обеспечением.

Гранулометрический состав золы исследовался с использованием изопропилового спирта $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, поскольку зола содержит большое количество оксида кальция CaO , быстро гидратирующегося в водных растворах. После заправки прибора изопропиловым спиртом выполнялась штатная оптическая калибровка. После измерения фоновых показаний в установку помещался образец порошка золы и выполнялся автоматизированный анализ размеров частиц. Результаты определений представлены в табл. 2.

For this solution concentration, the hydrogen index reached a value of $\text{pH} = 11.78$ at the 10th minute of dissolution and $\text{pH} = 12.05$ at the 20th minute of dissolution (Fig. 2). рХ was measured at the 5th minute and was more than 10^{19} mol/l. The obtained values correspond to a saturated lime solution obtained in a traditional way using construction lime complying with GOST 9179-2018 (GOST 9179-2018 Construction lime. Technical conditions) (In Russian).

Granulometric analysis of ash was performed using the Winner-2005A Intelligent Laser Particle Size Analyzer (Fig. 3), with software.

The particle size distribution of ash was studied using isopropyl alcohol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, since ash contains a large amount of calcium oxide CaO , which quickly hydrates in aqueous solutions. After filling the device with isopropyl alcohol, a standard optical calibration was performed. After measuring the background readings, a sample of ash powder was placed in the setup and an automated analysis of particle sizes was performed. The results of the determinations are presented in Table 2.

ТАБЛИЦА 2. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗОЛЫ-УНОСА

Table 2. Granulometric composition of fly ash

Показатель Indicator	Содержание фракции золы-уноса (мкм) Fly ash fractions (μm)		
	D10	D50	D90
Размер частиц Particle size	3.139	27.995	83.669

РИСУНОК 2

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПРИБОР
«МУЛЬТИТЕСТ КСЛ-101»

Figure 2

Conductivity apparatus "Multitest KSL-101"



РИСУНОК 3

ЛАЗЕРНЫЙ АНАЛИЗАТОР ЧАСТИЦ
ANALIZETTE 22

Figure 3

Laser Particle Analyzer Analizette 22



С целью исследования влияния золы-уноса на формирование уплотненной структуры камня и ее участия в физико-химических превращениях проводились с использованием метода планированного эксперимента, где варьируемыми факторами были выбраны процентное отношение массы золы к массе твердой фазы и отношение объема раствора сернокислого алюминия к объему жидкой фазы. Содержание золы уноса варьировалось в пределах от 20 до 40 % с шагом 10 %. Содержание сернокислого алюминия изменялось от 6,25 до 18,75 % с шагом 6,25 %. Выходными контролируемыми параметрами были назначены предел прочности при сжатии и средняя плотность самоупрочненного гипсового композита.

Сырьевые смеси приготавливались с использованием лабораторной мешалки. Сухие смеси порошков золы и гипсового вяжущего перемешивались до однородности в сухом состоянии, затем смешивались с жидкостями. В жидкую фазу, состоящую из воды, пластификатора и сернокислого алюминия вводилась твердая фаза при постоянном перемешивании затворенной смеси.

Образцы-кубики размером 20 x 20 x 20 мм изготавливались по литейной технологии в соответствии с требованиями ГОСТ.

Твердение образцов-кубиков осуществлялось в воздушно-сухих условиях в течение 28 суток по ГОСТ 23789-2018 (ГОСТ 23789-2018 Вяжущие гипсовые. Методы испытаний).

Испытания образцов-кубиков на прочность и определение средней плотности гипсового камня также производили по требованиям ГОСТ 23789-2018 (ГОСТ 23789-2018 Вяжущие гипсовые. Методы испытаний).

Геометрические характеристики образцов-кубиков определялись с помощью штангенциркуля с точностью 0,1 мм, масса измерялась с точностью 0,1 г на лабораторных электронных весах.

Средняя плотность образцов-кубов определялась экспериментально-расчетным методом. Расчет плотности производили по формуле (2)

$$\rho = m / (h \cdot b \cdot l) \quad (2)$$

где: ρ – средняя плотность образца кубика, г/см³;

m – масса образца-кубика, г;

h, b, l – соответственно высота, ширина и длина образца-кубика, мм.

Испытания на прочность при сжатии самоупрочненного камня и контрольного состава производились по стандартной методике. Образцы помещались по центру между плит машины испытательной на сжатие марки ПС-100-0 с торсионным силоизмерением и гидромеханической системой задания и поддержания скорости перемещения плиты. Образцы нагружались при постоянной скорости до их критических деформаций и разрушения, которое характеризовалось падением нагрузки, отображаемой на механическом табло часового типа. Значения пределов прочности образцов-кубиков при сжатии по следующей формуле:

$$R_c = P_c / (h \cdot b \cdot l) \quad (3)$$

где: R_c – прочность образца на сжатие, МПа;

P_c – критическая нагрузка для образца, кН;

$h \cdot b \cdot l$ – соответственно высота, ширина и длина образца-кубика, мм.

In order to study the influence of fly ash on the formation of a compacted stone structure and its participation in physical and chemical transformations, a planned experiment was conducted using the method of a planned experiment, where the variable factors were the percentage ratio of the ash mass to the mass of the solid phase and the ratio of the volume of the aluminum sulfate solution to the volume of the liquid phase. The fly ash content varied from 20 to 40 % with a step of 10 %. The aluminum sulfate content changed from 6.25 to 18.75 % with a step of 6.25 %. The output-controlled parameters were the compressive strength and the average density of the self-reinforced gypsum composite.

The raw mixes were prepared using a laboratory mixer. Dry mixes of ash powders and gypsum binder were mixed until homogeneous in a dry state, then mixed with liquids. A solid phase was introduced into the liquid phase, consisting of water, plasticizer and aluminum sulfate, with constant stirring of the mixed mixture.

Cube samples measuring 20 x 20 x 20 mm were manufactured using casting technology in accordance with GOST requirements.

Hardening of the cube samples was carried out in air-dry conditions for 28 days in accordance with GOST 23789-2018 (GOST 23789-2018 Gypsum binders. Test methods) (In Russian).

Tests of cube samples for strength and determination of the average density of gypsum stone were also carried out in accordance with the requirements of GOST 23789-2018 (GOST 23789-2018 Gypsum binders. Test methods) (In Russian).

The geometric characteristics of the cube samples were determined using a caliper with an accuracy of 0.1 mm, the mass was measured with an accuracy of 0.1 g on a laboratory electronic scale.

The average density of the cube samples was determined by an experimental and calculation method. The density was calculated using formula (2)

where: ρ is the average density of the sample cube,

g/cm³;

m is the mass of the sample cube, g;

h, b, l are the height, width and length of

the sample cube, respectively, mm.

Compressive strength tests of the self-hardened stone and the control composition were performed using the standard method. The samples were placed in the center between the plates of the PS-100-0 compression testing machine with torsion force measurement and a hydromechanical system for setting and maintaining the plate movement speed. The samples were loaded at a constant speed until their critical deformations and failure, which was characterized by a drop in the load displayed on a mechanical clock-type display. The values of the ultimate strength of the cube samples under compression are given by the following formula:

where: R_c – compressive strength of the sample, МПа;

P_c – critical load for the sample, кН;

$h \cdot b \cdot l$ – respectively the height, width and length of the cube sample, mm.

Разрушенные образцы в абсолютно сухом состоянии были измельчены до состояния однородного порошка для проведения измерений истинной плотности гипсового камня. Измерения истинной плотности производились с помощью колбы Ле Шателье по стандартной методике.

Истинную плотность гипсового камня рассчитывали по формуле:

$$\rho_t = (m_1 - m_2) / V \quad (4)$$

где: ρ_t - истинная плотность образца, г/см³;
 m_1, m_2 - масса сухого порошка до и после засыпки, г;
 V - объем порошка, засыпанного в колбу, см³
 P - общая пористость образца, %.

Пористость гипсового камня находили с использованием расчетного метода по данным измерений средней и истинной плотности полученных образцов контрольного состава и самоупрочненного гипсового камня. Расчет производился по формуле:

$$P = (1 - \rho / \rho_t) * 100 \quad (5)$$

Элементный химический анализ образцов проводился с помощью аналитической приставки к растровому электронному микроскопу системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy 350.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры контрольного состава и самоупрочненного гипсового камня производились с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ JEOL JSM-6610LV (рис. 4).

The crushed samples in a completely dry state were ground to a homogeneous powder to measure the true density of the gypsum rock. The true density measurements were made using a Le Chatelier flask using a standard method.

The true density of the gypsum rock was calculated using the formula:

where: ρ_t - true density of the sample, g/cm³;
 m_1, m_2 - mass of dry powder before and after filling, g;
 V - volume of powder filled into the flask, cm³
 P - total porosity of the sample, %.

The porosity of gypsum stone was found using a calculation method based on the data of measurements of the average and true density of the obtained samples of the control composition and self-hardened gypsum stone. The calculation was made using the formula:

Elemental chemical analysis of the samples was carried out using an analytical attachment to a scanning electron microscope of the Oxford INCA Energy 350 X-ray energy dispersive microanalysis system. Electron microscopic studies of the microstructure of the control composition and self-hardened gypsum stone were carried out using a JEOL JSM-6610LV scanning electron microscope (Fig. 4).

РИСУНОК 4

РАСТРОВЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП РЭМ JEOL JSM-6610LV

Figure 4

Scanning Electron Microscope SEM JEOL JSM-6610LV



Эксперименты и обсуждение результатов

Результаты исследований совместного влияния золы-уноса и сернокислого алюминия на прочность и пористость самоупрочненного гипсового камня приведены на рисунках 5, 6.

В результате испытаний установлено, что максимальная прочность 69,22 МПа достигается для состава композита с минимальным содержанием золы-уноса и максимальным содержанием сернокислого алюминия среди исследованных соотношений.

Минимальные результаты по прочности достигнуты в случае минимального содержания сернокислого алюминия и максимального содержания золы-уноса, что, по-видимому, сопряжено с избытком щелочи. При минимальном содержании обеих добавок прочность повышается, что

Experiments and discussion

The results of the studies of the combined effect of fly ash and aluminum sulfate on the strength and porosity of self-hardened gypsum rock are shown in Figures 5 and 6.

The tests showed that the maximum strength of 69.22 MPa is achieved for the composite composition with the minimum fly ash content and the maximum aluminum sulfate content among the ratios studied.

The minimum strength results are achieved in the case of the minimum aluminum sulfate content and the maximum fly ash content, which is apparently associated with an excess of alkali. With a minimum content of both additives, the strength increases, which is explained by the

объясняется большим проявлением благоприятных условий для формирования чистого гипсового камня.

greater manifestation of favorable conditions for the formation of pure gypsum rock.

РИСУНОК 5

ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗОЛЫ-УНОСА

Figure 5

Compressive strength versus fly ash concentration

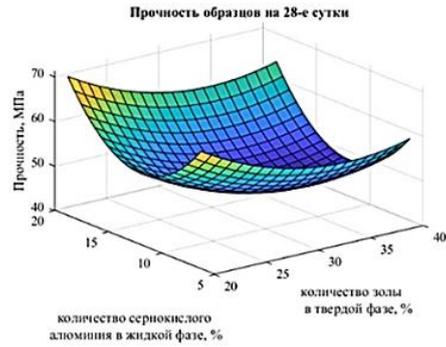
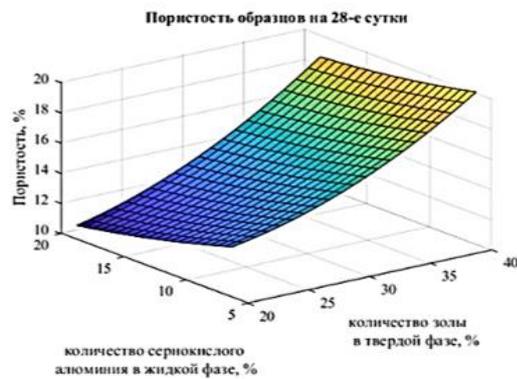


РИСУНОК 6

ЗАВИСИМОСТЬ ПОРИСТОСТИ ГИПСОВОГО КОМПОЗИТА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗОЛЫ-УНОСА

Figure 6

Dependence of gypsum composite porosity on fly ash concentration



Изменение прочности под влиянием сульфатной добавки более резкое по динамике, зависимость явно выражена, в то время как параболическая зависимость от зольной добавки менее выражена в целом.

Выявленное в исследованном диапазоне варьирования снижение прочности при увеличении содержания золы как щелочного компонента проявляется при всех исследованных значениях содержания сернокислого алюминия. Возможно, при меньшем содержании щелочного компонента будут созданы более благоприятные условия для формирования самоупрочненного композита. Что требует проведения дополнительных исследований.

Полученные результаты по пористости подтверждают полученные результаты по прочности для областей с минимальным содержанием золы и максимальным содержанием алюминатной добавки. Причем, увеличении пористости при введении золы проявляется для всех исследованных диапазонов изменения алюминатного компонента. Дозировка зольного компонента превышает необходимый объем пустот, происходит разуплотнение дисперсной системы, несмотря на сравнительно большой объем высокодисперсной фракции. Как показал анализ микроструктуры использованной золы-уноса, приведенной на рис. 7, в ее зерновом составе присутствуют как разноразмерные сфероидальные алюмосиликатные частицы, так и угловатые силикатные и углеродные частицы. Если первые повышают удобоукладываемость всей системы, то вторые и третьи в большей степени будут препятствовать формированию наиболее плотной упаковки частиц. Проведенный микроструктурный сравнительный анализ контрольного состава (рис. 8) и самоупрочненного камня на основе золы-уноса (рис. 9) показывает, что в ходе структурообразования системы с золой-уноса происходит уплотнение гипсовой матрицы с жестким закреплением в ее «скелете» зольных частиц. Наблюдается присутствие алюмосиликатных частиц даже наноразмерного ряда – диаметром меньше 1 нм, не детектированных лазерным анализатором, что может быть связано с различными оптическими эффектами: «заслонения» более крупными частицами более мелких, оптические дефекты, связанные с близкими оптическими характеристиками стекловидной оболочки, образующейся из оксидов кремния и алюминия вокруг других частиц, формирование некоторого большего объема частиц путем формирования «мицеллы» и другими причинами.

Морфология кристаллов характерна для гипсовых систем с алюминатными добавками. Сформирована мелкокристаллическая структура с разнонаправленными кристаллами таблитчатой и призматической формы.

РИСУНОК 7

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЫ-УНОСА

Figure 7

Microscopic examination of fly ash

The change in strength under the influence of the sulfate additive is sharper in dynamics, the dependence is clearly expressed, while the parabolic dependence on the ash additive is less pronounced in general.

The decrease in strength with an increase in the ash content as an alkaline component revealed in the studied variation range is manifested at all studied values of the aluminum sulfate content. Perhaps, with a lower content of the alkaline component, more favorable conditions will be created for the formation of a self-reinforced composite. Which requires additional research.

The obtained results on porosity confirm the obtained results on strength for areas with a minimum ash content and a maximum content of the aluminate additive. Moreover, an increase in porosity with the introduction of ash is manifested for all studied ranges of change in the aluminate component. The dosage of the ash component exceeds the required volume of voids, there is a decompaction of the dispersed system, despite the relatively large volume of the highly dispersed fraction. As shown by the analysis of the microstructure of the used fly ash, shown in Fig. 7, its grain composition includes both spheroidal aluminosilicate particles of different sizes and angular silicate and carbon particles. If the former increase the workability of the entire system, then the latter and third will to a greater extent prevent the formation of the densest packing of particles. The conducted microstructural comparative analysis of the control composition (Fig. 8) and self-reinforced stone based on fly ash (Fig. 9) shows that during the formation of the structure of the system with fly ash, the gypsum matrix is compacted with rigid fixation of ash particles in its «skeleton». The presence of aluminosilicate particles of even nano-sized series is observed - with a diameter of less than 1 nm, not detected by the laser analyzer, which may be due to various optical effects: «obscuring» of smaller particles by larger ones, optical defects associated with similar optical characteristics of the glassy shell formed from silicon and aluminum oxides around other particles, the formation of a larger volume of particles by forming «micelles» and other reasons.

The morphology of the crystals is typical for gypsum systems with aluminate additives. A fine-crystalline structure with differently directed crystals of tabular and prismatic shape is formed.

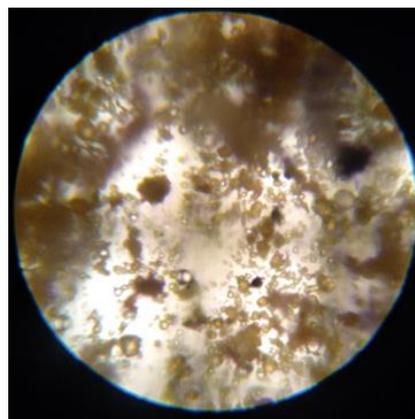


РИСУНОК 8

**МИКРОСТРУКТУРА ГИПСОВОГО
КАМНЯ КОНТРОЛЬНОГО СОСТАВА**

Figure 8

Microstructure of the control gypsum

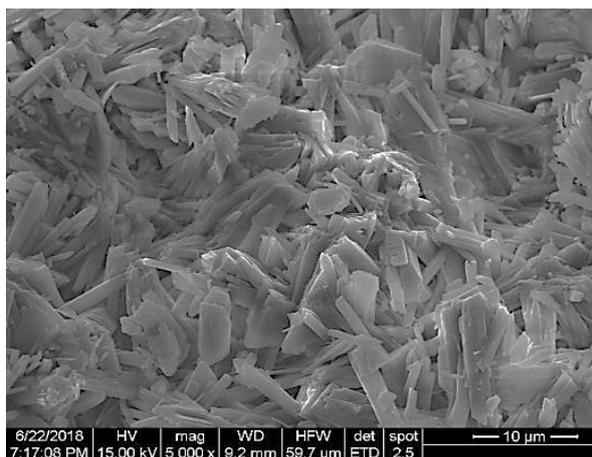
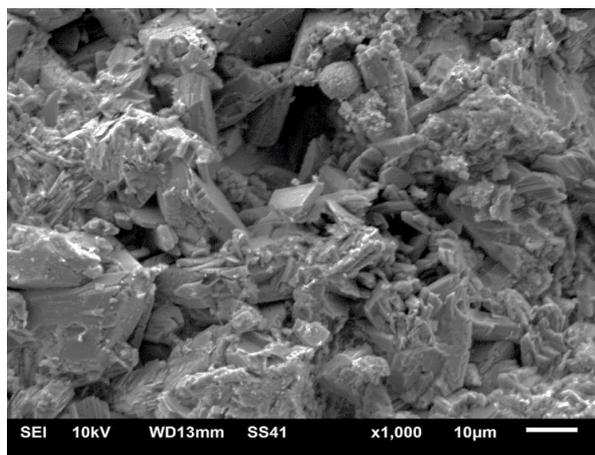


РИСУНОК 9

**МИКРОСТРУКТУРА ГИПСОВОГО
КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ-УНОСА**

Figure 9

**Microstructure of gypsum composite based
on fly ash**



Заключение

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность применения зол-уноса в гипсовых системах. Зола-уноса может выполнять роль наполнителя, участвуя в формировании уплотнённой структуры зологипсового композита, в случае правильного подбора зернового состава смесей. Применение зольной добавки в качестве щелочного компонента самоупрочненного гипсового камня требует проведения дополнительных исследований с меньшими концентрациями золы для достижения необходимых соотношений в целях формирования в гипсовой структуре нитевидных кристаллов этtringита, способствующих укреплению прочности и повышению физико-механических свойств материалов.

Литература:

1. Коротких Д.Н. Дисперсное армирование структуры бетона при многоуровневом трещинообразовании // Строительные материалы. – 2011. № 3. – С. 96-99.
2. Emerging waste-to-wealth applications of fly ash for environmental remediation: A review / T.N. Hong-Ha [et al.] // Environmental Research. – 2023. No. 227. – Pp. 115800. DOI: 10.1016/j.envres.2023.115800
3. Огородникова Е.Н., Николаева С.К. Литогенетические особенности техногенных отложений золошлакоотвалов // Бюллетень Комиссии по изучению четвертичного периода. – 2005. № 66. – С. 65-74.

Conclusions

Thus, the conducted studies confirm the possibility of using fly ash in gypsum systems. Fly ash can act as a filler, participating in the formation of a compacted structure of the gypsum-ash composite, in the case of the correct selection of the grain composition of the mixtures. The use of an ash additive as an alkaline component of self-strengthened gypsum stone requires additional studies with lower ash concentrations to achieve the necessary ratios for the formation of filiform ettringite crystals in the gypsum structure, which contribute to strengthening the strength and improving the physical and mechanical properties of materials

References:

1. Korotkikh D.N. Dispersed reinforcement of concrete structure during multi-level crack formation // Stroitel'nye Materialy. – 2011. No. 3. Pp. 96-99 (in Russian).
2. Emerging waste-to-wealth applications of fly ash for environmental remediation: A review / T.N. Hong-Ha [et al.] // Environmental Research. – 2023. No. 227. – Pp. 115800. DOI: 10.1016/j.envres.2023.115800
3. Ogorodnikova E.N., Nikolaeva S.K. Lithogenetic features of technogenic deposits of ash dumps // Byulleten' Komissii po izucheniyu chetvertchnogo perioda. – 2005. No. 66. Pp. 65-74 (in Russian).

4. Ларионова Н.А. Влияние химико-минерального состава активных зол на процессы твердения зольных и зологрунтовых смесей // Инженерная геология. – 2018. Т. XIII, № 3. – С. 74-85. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-74-85.
5. Огородникова Е.Н., Барабошкина Т.А., Николаева С.К. Особенности минерального состава золошлакоотвалов – продуктов техногенеза // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2011. № 3. – С. 20-24.
6. Vafaeva K.H., Shinkareva M. Overview of the world experience in using fly ash as a secondary resource and features of its application in the Russian Federation // AlfaBuild. – 2023. No.26. – Pp. 2604. DOI: 10.57728/ALF.26.4
7. Зайцева Ю.П. Поведение химических элементов при сжигании углей, при транспортировке и хранении золошлаков (на примере Березовской ГРЭС) // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией. – Томск: ТПУ, 2015. – С. 619-620.
8. Sithole T., Mashifana T., Mahlangu D., Tchadjé L. Effect of binary combination of waste gypsum and fly ash to produce building bricks // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2023. No. 31. – Pp. 100913. DOI: 10.1016/j.scp.2022.100913
9. Panda L., Dash S. Characterization and utilization of coal fly ash: a review // Emerging Materials Research. – 2020. Vol. 9, Iss. 3. – Pp. 921-934. DOI: 10.1680/jemmr.18.00097
10. Usanova Y.K., Barabanshchikov Iu.G., Uhanov A.V., Kalachev A.I. Neutralization of high-calcium fly ash expansion // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2022. No. 103. – Pp. 10302. DOI: 10.4123/CUBS.103.2
11. Уфимцев В.М., Капустин Ф.Л. Клинкерные вяжущие с добавкой активированной высокоосновной золы ТЭС // Сухие строительные смеси. – 2015. № 3. – С. 44-45.
12. Ghosh A., Subbarao C. Microstructural Development in Fly Ash Modified with Lime and Gypsum // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2001. Vol. 13, Iss. 1. – Pp. 65-70. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2001)13:1(65)
13. Puvvadi V.S., Moghal A.A.B. Role of Gypsum in the Strength Development of Fly Ashes with Lime // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2010. Vol. 23, Iss. 2. – Pp. 197-206. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000158
14. Drying shrinkage, strength and microstructure of alkali-activated high-calcium fly ash using FGD-gypsum and dolomite as expansive additive / H. Sakonwan [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2020. No. 114. – С. 103760. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103760
15. Петропавловский К.С. Самоармированные гипсовые материалы с комплексным модификатором: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. М., 2020. 208 с.
4. Larionova N.A. Influence of the chemical-mineral composition of active ashes on the processes of ash and ash-soil mixture hardening // Inzhenernaya Geologiya. – 2018. Vol. XIII, No. 3. Pp. 74-85. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-74-85 (in Russian).
5. Ogorodnikova E.N., Baraboshkina T.A., Nikolaeva S.K. Features of the mineral composition of ash dumps - products of technogenesis // Vestnik RUDN. Seriya: Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti. – 2011. No. 3. – Pp. 20-24 (in Russian).
6. Vafaeva K.H., Shinkareva M. Overview of the world experience in using fly ash as a secondary resource and features of its application in the Russian Federation // AlfaBuild. – 2023. No.26. – Pp. 2604. DOI: 10.57728/ALF.26.4
7. Zaitseva Yu.P. Behavior of chemical elements during coal combustion, during transportation and storage of ash and slag (using the example of the Berezovskaya GRES)// Problems of Geology and Development of Subsoil: Proceedings of the XIX International Symposium named after Academician M.A. Usov of Students and Young Scientists, dedicated to the 70th Anniversary of the Victory of the Soviet People over Nazi Germany. – Tomsk: TPU, 2015. – Pp. 619-620 (in Russian).
8. Sithole T., Mashifana T., Mahlangu D., Tchadjé L. Effect of binary combination of waste gypsum and fly ash to produce building bricks // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2023. No. 31. – Pp. 100913. DOI: 10.1016/j.scp.2022.100913
9. Panda L., Dash S. Characterization and utilization of coal fly ash: a review // Emerging Materials Research. – 2020. Vol. 9, Iss. 3. – Pp. 921-934. DOI: 10.1680/jemmr.18.00097
10. Usanova Y.K., Barabanshchikov Iu.G., Uhanov A.V., Kalachev A.I. Neutralization of high-calcium fly ash expansion // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2022. No. 103. – Pp. 10302. DOI: 10.4123/CUBS.103.2
11. Ufimtsev V.M., Kapustin F.L. Clinker binders with the addition of activated highly basic ash from thermal power plants // Suhie stroitel'nye smesi. – 2015. No. 3. – Pp. 44-45 (in Russian).
12. Ghosh A., Subbarao C. Microstructural Development in Fly Ash Modified with Lime and Gypsum // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2001. Vol. 13, Iss. 1. – Pp. 65-70. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2001)13:1(65)
13. Puvvadi V.S., Moghal A.A.B. Role of Gypsum in the Strength Development of Fly Ashes with Lime // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2010. Vol. 23, Iss. 2. – Pp. 197-206. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000158
14. Drying shrinkage, strength and microstructure of alkali-activated high-calcium fly ash using FGD-gypsum and dolomite as expansive additive / H. Sakonwan [et al.] // Cement and Concrete Composites. – 2020. No. 114. – Pp.103760. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103760
15. Petropavlovskii K.S. Self-reinforced gypsum materials with a complex modifier: Cand. Diss. (Engineering): 05.23.05. М., 2020. 208 p. (in Russian).

The work was carried out at TvSTU with the financial support of the Russian Science Foundation under agreement No. 24-49-03004.

Петропавловский Кирилл Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», (ТвГТУ),
E-mail: kspetropavlovsky@gmail.com

Каляскин Петр Александрович – аспирант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ), *E-mail: kaliaskinp@gmail.com*

Петропавловская Виктория Борисовна – доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», (ТвГТУ),
E-mail: victoriapetrop@gmail.com (автор для связи)

Новиченкова Татьяна Борисовна – кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», (ТвГТУ), *E-mail: tanovi.69@mail.ru*

Вклад авторов: *Петропавловская В.Б.* – научное руководство, научное редактирование статьи; *Петропавловский К.С., Новиченкова Т.Б.* – идея, обработка материала, написание статьи, *Каляскин П.А.* – выполнение экспериментов, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Petropavlovskii Kirill Sergeevich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Tver State Technical University, (TSTU), *E-mail: kspetropavlovsky@gmail.com*

Kalyaskin Pyotr Aleksandrovich – graduate student, Tver State Technical University (TSTU), *E-mail: kaliaskinp@gmail.com*

Petropavlovskaya Victoria Borisovna – Doctor of Technical Sciences, Professor, Tver State Technical University, (TSTU),
E-mail: victoriapetrop@gmail.com (author for contact)

Novichenkova Tatiana Borisovna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Tver State Technical University, (TSTU), *E-mail: tanovi.69@mail.ru*

Contribution of the author: *Petropavlovskaya V.B.* – scientific guidance, scientific editing of the article; *Petropavlovskii K.S., Novichenkova T.B.* – idea, processing of material, writing of the article, *Kalyaskin P.A.* – performing experiments, writing of the article.

The authors declare that there is no conflict of interest.