

Раздел 2. Строительство

УДК 691.542

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДОНБАССА

Зайченко¹ Н.М., Лахтарина² С.В., Лахтарина³ Н.Н.

«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» -
филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»,
286123, г. о. Макеевский, г. Макеевка, ул. Державина, д. 2,
e-mail: ¹n.m.zaichenko@donnasa.ru; ²s.v.lahtarina@donnasa.ru; ³n.n.lahtarina@donnasa.ru

Аннотация. Рассмотрены актуальные направления рационального использования ресурсов при разработке составов композиционных вяжущих с минеральными добавками техногенного происхождения с целью снижения энергоёмкости и обеспечения экологической безопасности производства портландцемента. Исследована возможность замены до 70 % портландцемента комплексом минеральных добавок на основе отвалных золошлаковых отходов ТЭС, а также пыли цементных печей. Исследован гранулометрический состав пыли цементных печей и золошлаковых отходов ТЭС. Проведена оптимизация составов композиционных вяжущих по критериям предела прочности при сжатии в раннем (2 суток) и в марочном возрасте при твердении в нормальных условиях. Выполнен рентгенофазовый анализ образцов камня вяжущего в возрасте 28 суток твердения в нормальных условиях. Полученные результаты могут представлять интерес для практической реализации задачи снижения выбросов углекислого газа, ресурсо- и энергосбережения, при применении композиционного вяжущего с добавками на основе пыли цементных печей и отвальными золошлаковыми смесями ТЭС.

Предмет исследования: пуццолановая активность комплекса минеральной добавки на основе золошлаковых отходов ТЭС и пыли цементной печи в составе композиционного вяжущего при частичной замене портландцемента.

Материалы и методы: для выполнения экспериментальных исследований в качестве исходных компонентов применялись следующие материалы: вяжущее – портландцемент первого типа (ПЦ) ЦЕМ I 42,5 Н, ЗАО «Угледорск-Цемент», соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020; минеральные добавки: золошлаковая смесь (ЗШС) из отвалов Зуевской ТЭС ГУП ДНР «Энергия Донбасса»; пыль цементных печей Амвросиевского цементного завода (ПЦП) ООО «ПИК-Цемент» ДНР; суперпластификатор (СП) Master Glenium ACE 430 – водный раствор модифицированных поликарбоксилатов, плотность 1,08 кг/л. Анализ гранулометрического состава пыли цементных печей и минеральной добавки из отсева золошлаковых отходов ТЭС проводился методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц «Ласка-ГД». Анализ распределения частиц – теория Ми, приближение Фраунгофера. Рентгенофазовый анализ образцов камня вяжущего выполнен при условиях съемки дифрактограмм (одинаковые для всех образцов): хром излучение Cr (2,2910 Å) в диапазоне углов $10 < 2\theta < 100^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. Оптимизацию состава камня вяжущего с минеральной добавкой, полученной рассевом золошлаковой смеси ТЭС, пылью цементных печей и суперпластификатором Glenium Ace 430, выполнена с использованием полного трехфакторного эксперимента с уровнями варьирования -1, 0, +1. Регрессионный анализ математических моделей, построение поверхностей функции отклика осуществлены на ПЭВМ с использованием программы «MatchCAD». Исследования технологических свойств и прочностных показателей вяжущих композиций проводились по стандартным методикам.

Результаты: разработаны составы композиционного вяжущего с комплексом минеральных добавок на основе пыли цементных печей и золошлаковых смесей из отвалов ТЭС при частичной замене портландцемента до 70 %, характеризующиеся текучестью цементного теста по расплыву конуса диаметром не менее 300 мм и показателями предела прочности при сжатии цементного камня с в раннем возрасте (2 суток) не менее 18 МПа, в проектом возрасте не менее 45 МПа при твердении в нормальных условиях. Установлено, что на увеличение показателя прочности при сжатии цементного камня в раннем возрасте наибольшее влияние оказывают содержание пыли цементных печей в комплексе минеральной добавки. Вероятнее всего, это объясняется более высокой щелочностью среды и интенсификацией процесса гидратации вяжущего. По результатам рентгенофазового анализа образцов камня вяжущего в возрасте 28 суток нормального твердения наблюдается повышение интенсивности дифракционных отражений гидросиликатов кальция с одновременным уменьшением интенсивности дифракционных отражений исходных клинкерных минералов, а также портландита, что свидетельствует о высокой пуццолановой активности комплексной минеральной добавки в составе вяжущего.

Выводы: получены композиционные вяжущие вещества с высоким уровнем (до 70 %) замещения портландцемента минеральными добавками на основе отходов промышленности. В дальнейшем исследования будут направлены на изучение закономерностей формирования структуры гибридного вяжущего при дополнительной щелочной активации разработанных составов.

Ключевые слова: композиционные вяжущие, пыль цементных печей, золошлаковые отходы ТЭС, оптимизация.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивный рост объёмов строительно-монтажных работ, обусловленный необходимостью обеспечения населения, в том числе, качественным жильем, формирует повышенный спрос на

минеральные вяжущие вещества, являющиеся ключевыми компонентами бетонных смесей. Производство портландцемента характеризуется высокой энергоёмкостью, включая использование минерального сырья; топливные ресурсы; энергетические мощности, и занимает третью позицию в рейтинге энергозатратных

промышленных процессов, следуя за металлургическими предприятиями производства стали и алюминия. В то же время, в процессе изготовления тонны портландцемента происходит эмиссия приблизительно тонны диоксида углерода (CO_2) в атмосферный воздух. Основным источником таких выбросов – термическая обработка клинкера в ходе высокотемпературного обжига, как правило не ниже 1450°C , во вращающихся печах, что обусловлено протеканием физико-химических реакций и формированию клинкерных минералов.

Взаимосвязь цементной промышленности и изменения состояния окружающей среды, обусловленная совокупным воздействием эмиссионных загрязнителей и ограниченностью экологических резервов экосистем, актуализирует необходимость комплексного подхода к рациональному использованию материально-энергетических ресурсов. Важным направлением в решении данных проблем является разработка композиционных цементов, содержащих в своем составе различные минеральные добавки как природного, так и техногенного происхождения. Ежегодный выход минеральных отходов промышленности на различных предприятиях составляет миллионы тонн в год. К таким производствам относятся тепловые электростанции, предприятия угледобычи, камнедробления, отрасль строительства, в том числе производство цемента, металлургическое производство и др.

Оптимизация составов композиционных вяжущих с минеральными добавками, в том числе с включением техногенных отходов, может обеспечить синергетический эффект при формировании матрицы цементного камня. С научной точки зрения это стимулирует развитие исследований в области многокомпонентных композиционных цементов, а также дальнейшее изучение эксплуатационных характеристик бетонов на основе таких вяжущих систем.

На территории Донецкой Народной Республики основной объем промышленных отходов представлен различными отвалами отходов металлургической и угледобывающей промышленности.

Таким образом, в связи с вышеизложенным, целью настоящего исследования является установление возможности замены части портландцемента отвальными золошлаковыми отходами ТЭС и пылью цементных печей в качестве минеральной добавки – щелочного активатора, а также определение основных свойств полученных вяжущих систем.

Задачи исследования: выполнить химический анализ пыли цементной печи; определить гранулометрический состав пыли цементных печей и золошлаковых отходов ТЭС; выполнить оптимизацию составов вяжущих с комплексом минеральных добавок, золошлаковой смеси ТЭС, пыли цементных печей и суперпластификатором Glenium Ace 430 по критериям предела прочности

при сжатии в раннем (2 суток) и в марочном возрасте.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

В последнее время, учитывая большое количество накопленных побочных отходов промышленности, особенно актуальным является вопрос разработки новых видов вяжущих веществ с комплексом минеральных добавок, в том числе на основе техногенного происхождения. Однако, такие разработанные вяжущие, как правило, содержат в своем составе суммарно около 10-30% минеральных добавок на основе отходов промышленности [1]. С другой стороны, применение большего количества минеральных добавок – это разработка составов щелочных вяжущих или геополимеров, которые в настоящее время исследуют и внедряют в промышленное производство большое число специалистов во всем мире, получаемые при обработке щелочами или кислотами природных или техногенных алюмосиликатных материалов – метакриолина, полевого шпата, а также различных шлаков, зол и др. [2].

Другой разновидностью геополимерных вяжущих является разрабатываемое в последние годы перспективное направление в области создания гибридных вяжущих систем на основе смеси портландцемента с отходами добычи и переработки различных техногенных отходов промышленности. Эти вяжущие системы с низким содержанием портландцемента, как правило, не более 30 % и значительно более высоким содержанием минеральных добавок алюмосиликатов (преимущественно, золы уноса), чем в пуццолановых цементах IV типа [3-5]. В качестве щелочного компонента в таких системах в основном применяется сильнощелочной раствор, используемый вместо воды затворения – твердое вещество или растворенное соединение систем Na/K. Кроме того, в случае применения золы-уноса ТЭС, в таких системах требуется высокая температура при твердении (от 60 до 90°C) для обеспечения протекания щелочной реакции [6].

Пыль цементных печей является отходом производства портландцементного клинкера, которая состоит из дисперсных частиц, улавливаемых электрофильтрами при очистке уходящих газов. Пыль цементных печей представляет собой смесь исходного сырья, частично обожженного цементного клинкера и конденсированных солей [7]. Пыль цементных печей содержит значительное количество щелочей, которые улетучиваются в зоне горения и конденсируются на частицах пыли [8]. На химический состав пыли печей влияет размер частиц, уносимых печными газами. Согласно [9] цементная пыль представлена в основном такими оксидами, %: SiO_2 – 12,2; Al_2O_3 – 3,2; Fe_2O_3 – 1,8; CaO – 34,8; Na_2O – 1,6; K_2O – 7,5; SO_3 – 10,6; содержание хлора – 2,8.

Многочисленные исследования [10-12] показывают, что пыль цементных печей может действовать как щелочной активатор для различных минеральных компонентов, таких как молотый доменный гранулированный шлак, зола-уноса ТЭС, позволяя получать вяжущие вещества с показателем прочности от 20 до 40 МПа. При этом растворимость элементов *Si*, *Ca*, *Al* и *Mg* в структуре минеральных компонентов в цементной матрице зависит от *pH* среды [13]. Коллективом авторов [14] исследовано использование пыли цементных печей в качестве частичной замены портландцемента и одновременно щелочного активатора для золы и шлаков. Результаты исследований показывают, что замена цемента пылью цементных печей не приводит к снижению прочностных характеристик бетонов. В то же время, содержание пыли в разработанных составах было минимальным и составляло от 5 до 8 %.

Кроме того, отмечено [15], что свойства, особенно, химический состав пыли цементных печей играет существенную роль в механизме гидратации вяжущего, что отображается на составе продуктов гидратации и влияет на прочностные характеристики цементного камня. Так, начальная концентрация щелочей (в пересчете на $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) и наличие сульфатов в пыли считаются критически важными для активации шлаковой составляющей [16]. Кинетика гидратации, состав продуктов гидратации и, как результат, прочностные характеристики в основном определяются содержанием свободного оксида кальция, а также щелочностью среды, что, в свою очередь, стимулирует пуццоланические реакции силикатных и алюмосиликатных материалов, которые при соединении с пылью цементных печей и водой образуют вяжущие вещества [17].

В исследованиях [18] установлено, что для активации доменного гранулированного шлака можно использовать высокощелочную среду, формируемую добавкой обожженной пыли цементных печей с сульфатом кальция. Активация шлака ангидритом приводит к образованию этtringита на ранних стадиях гидратации. На более поздних стадиях гидратации образуется CSH (тоберморитоподобная фаза). Скорость реакции была изучена с использованием химических методов, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Активация шлака усиливается с повышением температуры обжига, а также с увеличением содержания ангидрита в системе.

Ряд исследователей [19-23] изучали роль пыли цементных печей, в том числе, как щелочного активатора в композиционных вяжущих системах с добавлением микрокремнезема, молотого кварца, известняка, доменного гранулированного шлака, золы-уноса ТЭС и др. Добавление пыли цементных печей в качестве компонента композиционного вяжущего в количестве от 10 до 20 %, активизирует процесс гидратации, способствует повышению прочностных характеристик камня вяжущего в

марочном возрасте вследствие реакций гидратации, а также накопления продуктов гидратации в порах, заполненных водой. В то же время, добавление пыли цементных печей приводит к повышению водопотребности таких композиционных вяжущих, что, в свою очередь, обуславливает необходимость применения водоредуцирующих химических добавок. Следует также отметить, что наличие в составе пыли соединений хлора исключает ее применение в армированном бетоне [15]. Кроме того, ввиду повышенного содержания щелочей, а также образующихся в достаточно больших количествах этtringита и гидрохлоралюмината кальция, необходимо провести дополнительные исследования по коррозионной стойкости и долговечности бетонов, содержащих цементную пыль.

В проведенных ранее исследованиях влияния частичной замены портландцемента золошлаковыми отходами Зуевской ТЭС в количестве 10-20 %, наблюдается замедление кинетики роста предела прочности при сжатии цементного камня в раннем возрасте твердения при нормальных условиях на 6-19 %, что, вероятнее всего, связано с замедлением скорости гидратации вяжущих [24]. На основании вышеизложенного, целью настоящего исследования является установление возможности замены части портландцемента отвальными золошлаковыми отходами ТЭС совместно с пылью цементных печей в качестве минеральной добавки-щелочного активатора золошлаковой составляющей, а также определение основных свойств полученных вяжущих систем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выполнения экспериментальных исследований в качестве исходных компонентов применялись следующие материалы:

- вяжущее – портландцемент первого типа (ПЦ) ЦЕМ I 42,5 Н, ЗАО «Углегорск-Цемент», соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020;
- минеральные добавки:
- золошлаковая смесь (ЗШС) из отвалов Зуевской ТЭС ГУП ДНР «Энергия Донбасса»;
- пыль цементных печей (ПЦП) Амвросиевского цементного завода, ООО «ПИК-Цемент» ДНР;
- химические модификаторы: суперпластификатор (СП) Master Glenium ACE 430
- водный раствор модифицированных поликарбоксилатов, плотность 1,08 кг/л.

Методом рассева исходной отвальной золошлаковой смеси согласно ГОСТ 25592-2019 «Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Технические условия» был получен тонкодисперсный материал на основе зольной составляющей (фракция менее 0,315 мм), и последующего использования в качестве минеральной добавки для цемента.

Анализ гранулометрического состава пыли цементных печей, а также минеральной добавки из отсева золошлаковых отходов ТЭС проводился методом лазерной дифракции – на анализаторе размера частиц «Ласка-ГД». Анализ распределения частиц – теория Ми, приближение Фраунгофера; источник света – лазерный диод (670 нм, P < 10 мВт); время диспергирования – 60 с.

Рентгенофазовый анализ образцов камня вяжущего выполнен при условиях съемки дифрактограмм (одинаковые для всех образцов): хром излучение Cr (2,2910 Å) в диапазоне углов $10 < 2\theta < 100^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. Рентгенофазовый анализ пыли цементных печей выполнен при условиях съемки дифрактограмм: кобальтовое излучение CoKa (1,78896 Å) в диапазоне углов $10 < 2\theta < 100^\circ$ с шагом $0,01^\circ$.

Оптимизация состава камня вяжущего с минеральной добавкой, полученной рассевом золошлаковой смеси ТЭС, пылью цементных печей и суперпластификатором Glenium Ace 430 выполнена с использованием полного трехфакторного эксперимента с уровнями варьирования -1, 0, +1. Регрессионный анализ математических моделей, построение поверхностей функции отклика осуществлены на ПЭВМ с использованием программы «MatchCAD».

Исследования технологических свойств цементного теста, а также прочностных показателей камня вяжущего проводились по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Химический анализ золошлаковых отходов Зуевской ТЭС показывает, что материал преимущественно состоит из оксидов кремния, алюминия и железа, а также оксида кальция в нормируемых показателях для кислых зол (таблица 1).

Гранулометрический анализ частиц пыли цементных печей (рисунок 1) свидетельствует о наличии размеров частиц в диапазоне: 2-5 мкм – 12,16 %; 5-10 мкм – 45,15 %; 10-50 мкм – 42,45 %. В то же время, гранулометрический анализ полученной минеральной добавки на основе отвала золошлаковой смеси (рисунок 1) позволяет установить распределение частиц следующем диапазоне: 2-5 мкм – 1,59 %; 5-10 мкм – 24,55 %; 10-50 мкм – 73,59 %.

По результатам данных РФА (рисунок 2) установлено, что кристаллическая фаза пыли цементной печи в основном представлена кварцем, известняком, минералом гидроалюмосиликата кальция, а также небольшим количеством оксида кальция. Таким образом согласно [11], наличие в пыли цементной печи CaO, будет способствовать протеканию пуццолановой реакции с алюмосиликатными составляющими золошлаковой минеральной добавки в щелочной среде.

Таблица 1. Содержание химических оксидов в золошлаковой смеси ТЭС

Table 1. Chemical compound of ash-slag mixture from a thermal power plant

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ППП
53,44	23,40	8,31	1,66	1,35	0,17	0,26	2,87	0,62	0,98	6,92

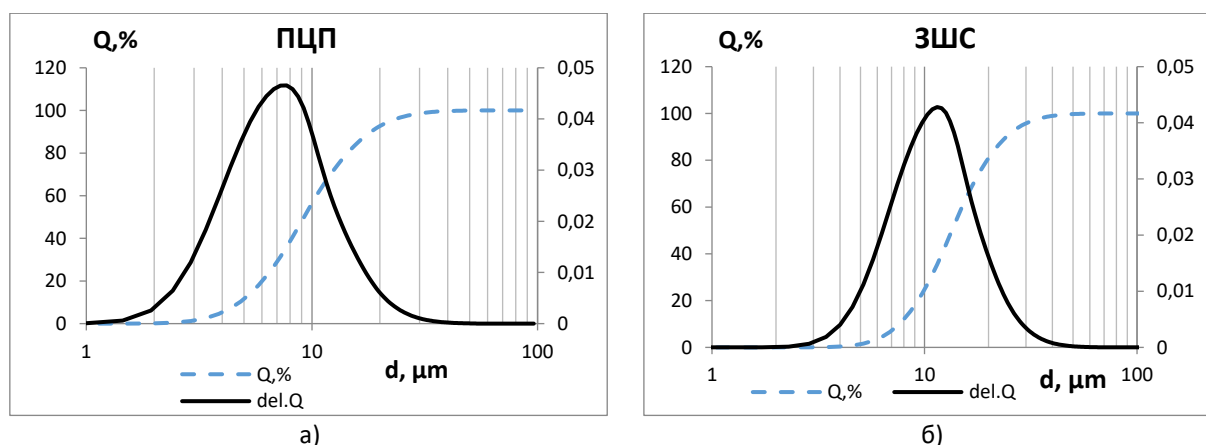


Рис. 1. Гранулометрический состав частиц пыли цементных печей (а) и золошлаковой смеси ТЭС (б)
Fig. 1. Granulometric composition of cement kiln dust (a) and ash-slag mixture from a thermal power plant (b)

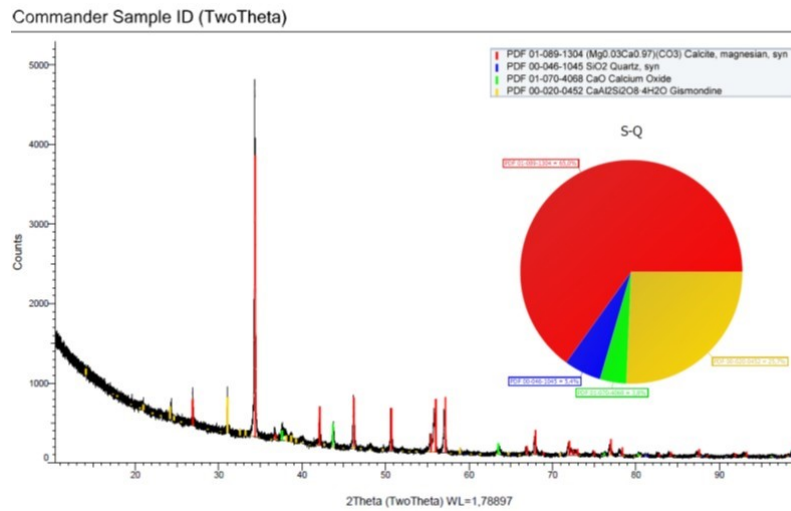


Рис. 2. Рентгенограммы образцов пыли цементных печей
Fig. 2. X-ray patterns of the cement kiln dust samples (ПЦП)

Оптимизация состава камня вяжущего с минеральной добавкой, полученной рассевом золошлаковой смеси ТЭС, пылью цементных печей и суперпластификатором Glenium Ace 430 выполнена с использованием полного трехфакторного эксперимента с уровнями варьирования $-1, 0, +1$.

В качестве частичной замены портландцемента в количестве 70 % применялась комбинированная минеральная добавка на основе пыли цементной печи и золошлаковой смеси. Параметры оптимизации и значение факторов варьирования

приведены соответственно в таблицах 2 и 3. Регрессионный анализ математических моделей, построение поверхностей функции отклика осуществлено на ПЭВМ с использованием программы "MatchCAD". Матрица планирования, составы и результаты эксперимента приведены в таблице 4. Все составы, кроме контрольного состава К1 были приготовлены с одинаковым значением водовяжущего соотношения – 0,2. Контрольный состав К1 приготовлен с водоцементным соотношением 0,25, что соответствует показателю нормальной плотности цементного теста.

Таблица 2. Параметры оптимизации состава вяжущего и их граничные значения
Table 2. Optimization parameters for the composition of cement and their boundary values

Код параметра оптимизации	Физический смысл параметра оптимизации	Единица измерения	Граничное значение функции отклика
Y_1	Предел прочности при сжатии образцов цементного камня в возрасте 2 суток твердения в нормальных условиях	МПа	Не менее 15
Y_2	Предел прочности при сжатии образцов цементного камня в возрасте 28 суток твердения в нормальных условиях	МПа	Не менее 42,5
Y_3	Диаметр расплыва цементного теста	мм	Не менее 300

Таблица 3. Значения факторов варьирования
Table 3. Values of the variation factors

Код фактора	Физический смысл фактора	Единица измерения	Интервал варьирования	Уровни фактора		
				-1	0	+1
X_1	Содержание добавки суперпластификатора (% от массы вяжущего)	%	0,2	0,8	1	1,2
X_2	Доля пыли цементных печей в добавке	%	10	20	30	40

Разработаны составы вяжущего, обеспечивающие получение цементного теста с диаметром расплыва не менее 300 мм и цементного камня с показателем предела прочности при сжатии в раннем возрасте (2 суток) не менее 18 МПа, а также в проектном возрасте не менее 45 МПа (рисунок 3). Установлено, что на повышение показателя прочности цементного камня в раннем возрасте наибольшее влияние

оказывает содержание пыли цементных печей в составе минеральной добавки. Увеличение расхода пыли цементных печей, со снижением расхода добавки суперпластификатора существенно повышает предел прочности при сжатии цементного камня в раннем возрасте. Это, вероятнее всего, объясняется более высокой щелочностью среды и интенсификацией процесса гидратации.

Таблица 4. Матрица планирования и результаты эксперимента
Table 4. Planning matrix and experimental results

№	Кодированное значение факторов		Натуральное значение факторов		Расход компонентов, кг (л)					Y ₁ , МПа	Y ₂ , МПа	Y ₃ , мм
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	ПЦ	СП	ПЦП	ЗЩС	В			
1	-1	-1	0,8	20	450	58	210	840	242	22,32	46,7	334
2	+1	-1	1,2	20	450	86	210	840	214	18,1	47,5	368
3	-1	+1	0,8	40	450	58	420	630	242	20,8	54,31	360
4	+1	+1	1,2	40	450	86	420	630	214	18,95	47,15	320
5	0	0	1	30	450	72	315	735	228	18,82	45,75	308
K1	-	-	0	-	1500	-	-	-	375	26,8	56,5	НГ*
K2					1500	58			242	48,28	72,5	305

$$Y_1 = 20.03 - 1.53 \times x_1 - 0.15 \times x_2 + 0.61 \times x_1 \times x_2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 48.89 - 1.58 \times x_1 + 1.83 \times x_2 - 1.99 \times x_1 \times x_2 \quad (2)$$

$$Y_3 = 345.3 - 1.37 \times x_1 - 4.65 \times x_2 - 18.85 \times x_1 \times x_2 \quad (3)$$

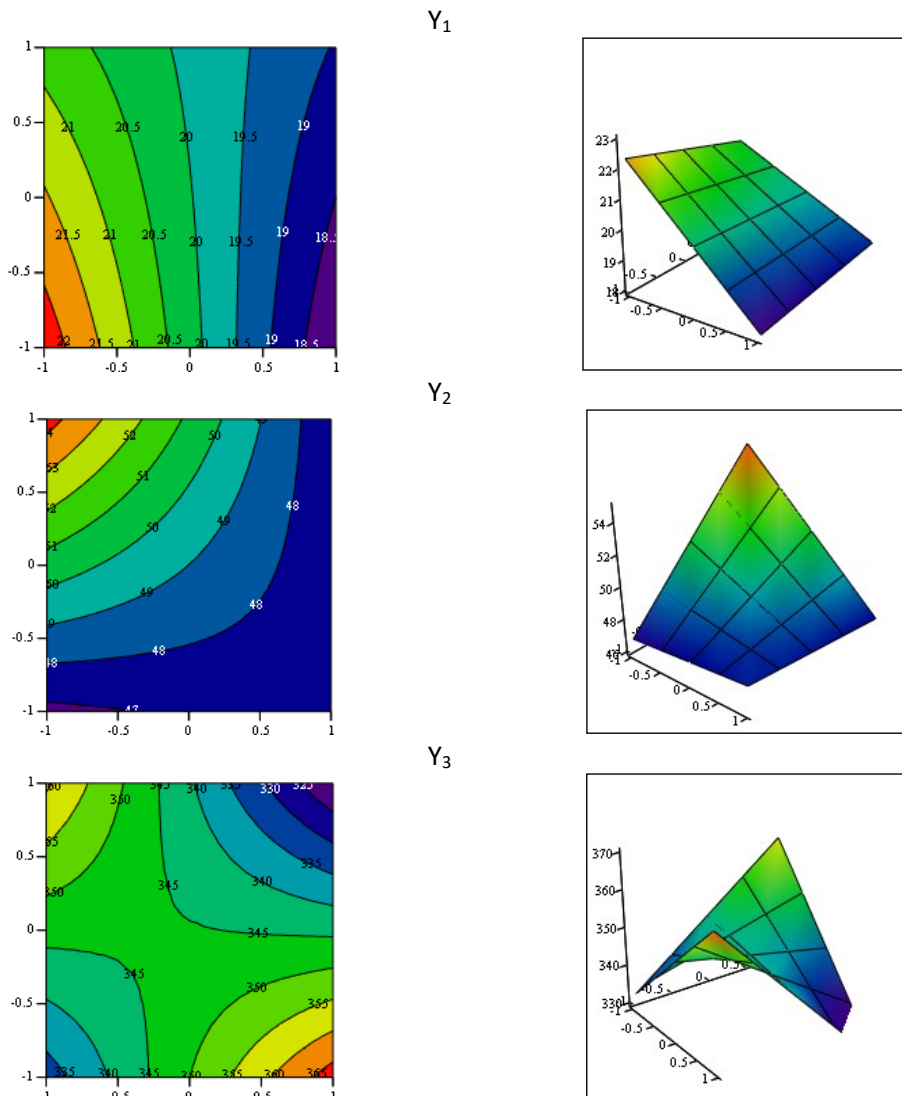


Рис. 3. Графическая интерпретация уравнений регрессии (1), (2) и (3), характеризующих соответственно изменение предела прочности при сжатии камня вяжущего в возрасте 2, 28 суток твердения, МПа, и диаметра распыла цементного теста, мм, от действующих факторов (X₁, X₂).

Fig. 3. Graphical interpretation of regression equations (1), (2), and (3), characterizing changing the compressive strength of binder at 2 and 28 days of hardening, МПа, and the slump of the cement paste, mm, as a function of the factors (X₁, X₂), accordingly

С другой стороны, увеличение содержания пыли цементных печей в составе минеральной добавки приводит к снижению показателей подвижности цементного теста, вероятнее всего в связи с увеличением удельной поверхности твердой фазы.

По результатам проведенного анализа РФА образцов камня вяжущего в возрасте 28 суток твердения в нормальных условиях (рисунок 4) наблюдается повышение интенсивности дифракционных отражений гидросиликатов кальция: C_2SH_2 и CSH (В): $d = 3,57; 3,15; 3,06; 2,10; 2,01 \text{ \AA}$, с одновременным уменьшением

интенсивности дифракционных отражений минерала портландита: $Ca(OH)_2$ $d = 2,63 \text{ \AA}$, что свидетельствует о пуццолановой реакции в системе комплексного вяжущего. Отмечается также изменение интенсивности дифракционных отражений гидроалюминатов кальция: $d = 2,86 \text{ \AA}$ с одновременным ростом интенсивности отражений гидрокарбоалюминатов кальция: $d = 2,51 \text{ \AA}$, при увеличении в составе вяжущего содержания пыли цементных печей, что связано с повышением растворимости оксидов алюминия и кремния в добавке золошлаковой смеси.

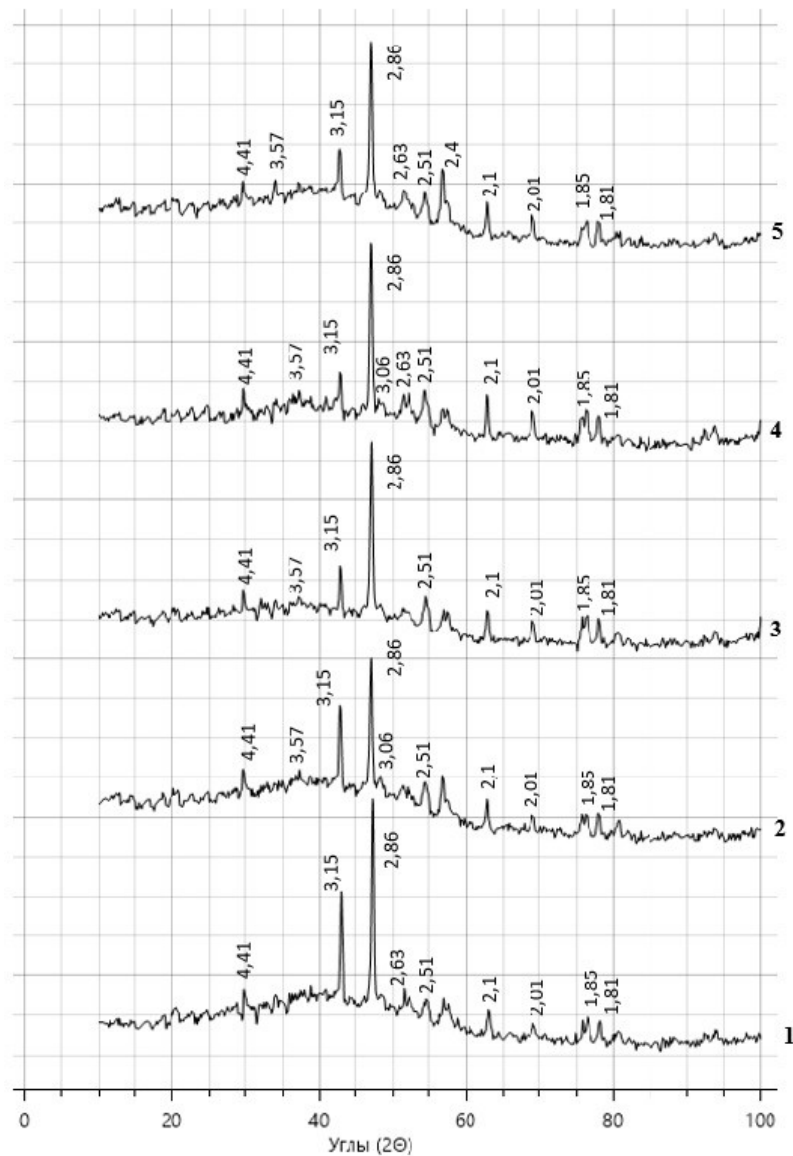


Рис. 4. Рентгенограммы образцов камня вяжущего в возрасте 28 суток
 Fig. 4. X-ray patterns of binder samples at the age 28 days

ВЫВОДЫ

В ходе экспериментальных исследований установлена возможность замены части портландцемента до 70 % комплексом минеральных добавок на основе пыли цементных печей и золошлаков из отвалов ТЭС. Разработаны составы вяжущего, обеспечивающие получение цементного теста с диаметром расплава не менее 300 мм и цементного камня с показателем предела прочности при сжатии в раннем возрасте (2 суток) не менее 18 МПа, а также в проектном возрасте не менее 45 МПа. По результатам РФА установлено, что наличие пыли цементных печей способствует протеканию пуццолановой реакции в системе комплексного вяжущего. В дальнейшем исследования будут направлены на изучение закономерностей формирования структуры при проведении дополнительной щелочной активации разработанных составов вяжущих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: A descriptive model / I. Garcia-Lodeiro, S. Donatello, A. Fernández-Jiménez, Á. Palomo // *Materials*. vol. 9(8). PP. 605. DOI: 10.3390/MA9070605.
2. Garcia-Lodeiro I., Palomo A, Fernández-Jiménez A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders // *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. 2014. PP. 49 – 73. DOI: 10.1533/9781782422884.1.49.
3. García-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends // *Cement and Concrete Research*. 2013. vol. 52. PP. 112 – 122. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.03.022.
4. Compressive strength, microstructure and hydration products of hybrid alkaline cements / Z. Abdollahnejad, S. Miraldo, F. Pacheco-Torgal [et al.] // *Materials Research*. 2014. vol. 17, no. 4. – PP. 829 – 837. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000091.
5. García-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages // *Cement and Concrete Composites*. 2013. vol. 39. PP. 82 – 92. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.025.
6. Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements // *Fuel*. 2003. vol. 82, no. 18. PP. 2259 – 2265. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00194-7.
7. Daugherty K.E., Wist A.O. Review of Cement Industry Pollution Control // *American Ceramic Society Bulletin*. 1975. vol. 54. P. 189.
8. Effect of Using Cement Kiln Dust as a Nano-Material on the Strength of Cement Mortars / W. Alnahhal, R. Taha, H. Al-Nasseri [et al.] // *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2018. vol. 22. PP. 1361 – 1368. DOI: 10.1007/s12205-017-0010-6.
9. Dhir R.K., Dyer T.D., Halliday J.E. Activation and acceleration of Portland cement / GGBS blends using cement kiln dust (CKD) // *Creating with Concrete: the International Conf.*, 1999: Proc. – Dundee (Scotland). 1999. – PP. 361 – 370.
10. Buchwald A., Schulz M. Alkali-activated binders by use of industrial by-products // *Cement and Concrete Research*. 2005. vol. 35, no. 5. PP. 968 – 973. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.019.
11. Konsta-Gdoutos M.S., Shah S.P. Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag // *Cement and Concrete Research*. 2003. vol. 33, no. 8. PP. 1269 – 1276. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00061-9.
12. Dyer T.D., Halliday J.E., Dhir R.K. An investigation of the hydration chemistry of ternary blends containing cement kiln dust // *Journal of Materials Science*. 1999. vol. 34, no. 20. PP. 4975 – 4983.
13. Sreekrishnavilasam A., King S., Santagata M. Characterization of fresh and landfilled cement kiln dust for reuse in construction applications // *Engineering Geology*. 2006. vol. 85, no. 1. PP. 165 – 173. DOI: 10.1016/j.enggeo.2005.09.036.
14. Evaluation of controlled low strength materials containing industrial by-products / R. A. Taha, A.S. Alnuaimi, K.S. Al-Jabri, A.S. Al-Harthy // *Building and Environment*. 2007. vol. 42, no. 9. PP. 66 – 72. DOI: 10.1016/j.buildenv.2006.07.028.
15. Effect of Cement Kiln Dust Substitution on Chemical and Physical Properties and Compressive Strength of Portland and Slag Cements/ S. Abd El-Aleem, M.A. Abd-El Aziz, M. Heikal, H. El-Didamony // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2005. vol. 30, no. 2. PP. 263 – 274.
16. Advances in alternative cementitious binders/ M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker // *Cement and Concrete Research*. 2011. vol. 41. PP. 1232 – 1243. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
17. Wang K., Shah S.P., Mishulovich A. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker free CKD-fly ash binders // *Cement and Concrete Research*. 2004. vol. 34. PP. 299 – 309. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.08.003.
18. Abd El-Fattah W.I., El-Didamony H. Thermal Investigation of Electrostatic Precipitator Kiln Dust // *Thermochimica Acta*. 1981. vol. 51. P. 297. DOI: 10.1016/0040-6031(81)85167-2.
19. The Role of Cement Dust in Some Blended Cements / H. El-Didamony, A.A. Amer, E. Ebied, M. Heikal // *II Cemento*. 1993. vol. 90, no. 4. PP. 221 – 230.
20. Effect of using cement kiln dust as a nano material on the strength of cement mortars / W. Alnahhal, R. Taha, H. Al Nasseri, S. Nishad // *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2018. vol. 24, no. 4. PP. 1361 – 1368. DOI: 10.1007/s12205 017 0010 6.
21. Zehrudin O. Haračić N., Zelić J. Properties of blast furnace cements (CEM III/A, B, C) based on portland cement clinker, blast furnace slag and cement kiln dusts // *Cement and Concrete Composites*. 2018.

vol. 91. PP. 189 – 197. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.05.006.

22. Abdel Gawwad H.A., Khalil K.A. Application of thermal treatment on cement kiln dust and feldspar to create one part geopolymers cement // *Construction and Building Materials*. 2018. vol. 187. PP. 231 – 237. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.161.

23. Effect of silica fume on the slag cement containing wet cement dust / H. El-Didamony, S.A. Abo El Enein, A.H. Ali, T.M. El Sokkary // *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*. 1999. vol. 6. PP. 274 – 278.

24. Лахтарина, Н. Н., Зайченко Н. М., Лахтарина С. В. Цементы с минеральной добавкой на основе золошлаковых отходов ТЭС // *Современное промышленное и гражданское строительство*. 2024. Т. 20, № 3. С. 163 – 169. DOI: 10.71536/spgs.2024.v20n3.5.

REFERENCES

1. Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: A descriptive model / I. Garcia-Lodeiro, S. Donatello, A. Fernández-Jiménez, Á. Palomo // *Materials*. vol. 9(8). PP. 605. DOI: 10.3390/MA9070605.

2. Garcia-Lodeiro I., Palomo A, Fernández-Jiménez A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders // *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. 2014. PP. 49 – 73. DOI: 10.1533/9781782422884.1.49.

3. García-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends // *Cement and Concrete Research*. 2013. vol. 52. PP. 112 – 122. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.03.022.

4. Compressive strength, microstructure and hydration products of hybrid alkaline cements / Z. Abdollahnejad, S. Miraldo, F. Pacheco-Torgal [et al.] // *Materials Research*. 2014. vol. 17, no. 4. – PP. 829 – 837. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000091.

5. García-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Palomo A. Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages // *Cement and Concrete Composites*. 2013. vol. 39. PP. 82 – 92. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.025.

6. Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements // *Fuel*. 2003. vol. 82, no. 18. PP. 2259 – 2265. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00194-7.

7. Daugherty K.E., Wist A.O. Review of Cement Industry Pollution Control // *American Ceramic Society Bulletin*. 1975. vol. 54. P. 189.

8. Effect of Using Cement Kiln Dust as a Nano-Material on the Strength of Cement Mortars / W. Alnahhal, R. Taha, H. Al-Nasserri [et al.] // *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2018. vol. 22. PP. 1361 – 1368. DOI: 10.1007/s12205-017-0010-6.

9. Dhir R.K., Dyer T.D., Halliday J.E. Activation and acceleration of Portland cement / GGBS blends using cement kiln dust (CKD) // *Creating with Concrete: the International Conf.*, 1999: Proc. – Dundee (Scotland). 1999. – PP. 361 – 370.

10. Buchwald A., Schulz M. Alkali-activated binders by use of industrial by-products // *Cement and Concrete Research*. 2005. vol. 35, no. 5. PP. 968 – 973. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.019.

11. Konsta-Gdoutos M.S., Shah S.P. Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag // *Cement and Concrete Research*. 2003. vol. 33, no. 8. PP. 1269 – 1276. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00061-9.

12. Dyer T.D., Halliday J.E., Dhir R.K. An investigation of the hydration chemistry of ternary blends containing cement kiln dust // *Journal of Materials Science*. 1999. vol. 34, no. 20. PP. 4975 – 4983.

13. Sreekrishnavilasam A., King S., Santagata M. Characterization of fresh and landfilled cement kiln dust for reuse in construction applications // *Engineering Geology*. 2006. vol. 85, no. 1. PP. 165 – 173. DOI: 10.1016/j.enggeo.2005.09.036.

14. Evaluation of controlled low strength materials containing industrial by-products / R. A. Taha, A.S. Alnuaimi, K.S. Al-Jabri, A.S. Al-Harthy // *Building and Environment*. 2007. vol. 42, no. 9. PP. 66 – 72. DOI: 10.1016/j.buildenv.2006.07.028.

15. Effect of Cement Kiln Dust Substitution on Chemical and Physical Properties and Compressive Strength of Portland and Slag Cements/ S. Abd El-Aleem, M.A. Abd-El Aziz, M. Heikal, H. El-Didamony // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2005. vol. 30, no. 2. PP. 263 – 274.

16. Advances in alternative cementitious binders/ M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker // *Cement and Concrete Research*. 2011. vol. 41. PP. 1232 – 1243. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.012.

17. Wang K., Shah S.P., Mishulovich A. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker free CKD-fly ash binders // *Cement and Concrete Research*. 2004. vol. 34. PP. 299 – 309. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.08.003.

18. Abd El-Fattah W.I., El-Didamony H. Thermal Investigation of Electrostatic Precipitator Kiln Dust // *Thermochimica Acta*. 1981. vol. 51. P. 297. DOI: 10.1016/0040-6031(81)85167-2.

19. The Role of Cement Dust in Some Blended Cements / H. El-Didamony, A.A. Amer, E. Ebied, M. Heikal // *II Cemento*. 1993. vol. 90, no. 4. PP. 221 – 230.

20. Effect of using cement kiln dust as a nano material on the strength of cement mortars / W. Alnahhal, R. Taha, H. Al Nasserri, S. Nishad // *KSCE Journal of Civil Engineering*. 2018. vol. 24, no. 4. PP. 1361 – 1368. DOI: 10.1007/s12205-017-0010-6.

21. Zehrudin O. Haračić N., Zelić J. Properties of blast furnace cements (CEM III/A, B, C) based on portland cement clinker, blast furnace slag and cement kiln dusts // *Cement and Concrete Composites*. 2018. vol. 91. PP. 189 – 197. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.05.006.

22. Abdel Gawwad H.A., Khalil K.A. Application of thermal treatment on cement kiln dust and feldspar to create one part geopolymers cement // *Construction and Building Materials*. 2018. vol. 187. PP. 231 – 237. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.161.

23. Effect of silica fume on the slag cement containing wet cement dust / H. El-Didamony, S.A. Abo El Enein, A.H. Ali, T.M. El Sokkary // *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*. 1999. vol. 6. PP. 274 – 278.

24. Лахтарина, Н. Н., Зайченко Н. М., Лахтарина С. В. Цементы с минеральной добавкой на основе золошлаковых отходов ТЭС // *Современное промышленное и гражданское строительство*. 2024. Т. 20, № 3. С. 163 – 169. DOI: 10.71536/spgs.2024.v20n3.5.

22. Abdel Gawwad H.A., Khalil K.A. Application of thermal treatment on cement kiln dust and feldspar to create one part geopolymers cement // *Construction and Building Materials*. 2018. vol. 187. PP. 231 – 237. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.161.

23. Effect of silica fume on the slag cement containing wet cement dust / H. El-Didamony, S.A. Abo El Enein, A.H. Ali, T.M. El Sökkary // *Indian*

Journal of Engineering and Materials Sciences. 1999. vol. 6. PP. 274 – 278.

24. Lahtarina N.N., Zaichenko N.M., Lakhtarina S.V. Cements with a mineral additive based on ash and slag waste of thermal power plant // *Modern industrial and civil engineering*. 2024. vol. 20, no. 3. PP. 163 – 169. DOI: 10.71536/spgs.2024.v20n3.5.

COMPOSITE BINDERS BASED ON DONBASS INDUSTRIAL WASTE

Zaichenko¹ N.M., Lakhtarina² S.V., Lakhtarina³ N.N.

¹ “Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture” – branch of the Federal State Budget Educational Institution of Higher Education “Moscow State University of Civil Engineering (National Research University)”, Russian Federation, Donetsk People’s Republic, 286123, Makeevsky district, Makeyevka, Derzhavina str., 2, e-mail: ¹n.m.zaichenko@donnasa.ru; ²s.v.lakhtarina@donnasa.ru; ³n.n.lakhtarina@donnasa.ru

Abstract. The article discusses the current trends in the rational use of resources in the development of composite binders with mineral additives of technogenic origin in order to reduce energy consumption and ensure the environmental safety of Portland cement production. The possibility of replacing up to 70% of Portland cement with a complex of mineral additives based on the dump ash and slag waste from thermal power plants, as well as the dust from cement kilns, has been studied. The granulometric composition of the dust from cement kilns and the ash and slag waste from thermal power plants has been investigated. The compositions of blended binders were optimized based on the criteria of compressive strength at an early age (2 days) and at a mature age during hardening under normal conditions. A X-ray phase analysis was performed on samples of the binder stone at an age of 28 days of hardening under normal conditions. The obtained results may be of interest for the practical implementation of the task of reducing carbon dioxide emissions, resource and energy conservation, when using a composite binder with additives based on cement kiln dust and TPP ash and slag mixtures.

Subject: pozzolanic activity of a complex mineral additive based on thermal power plant ash slag and cement kiln dust as part of a composite binder with partial replacement of Portland cement.

Materials and methods: the following materials as initial components for the experimental studies were used: OPC CEM I 42.5 N, Uglegorsk-Cement compliant with the requirements of GOST 31108-2020; mineral additives: – ash and slag mixture from the dumps of the Zuevskaya thermal power plant; cement kiln dust of the Amvrosievsky cement plant; chemical modifiers – Master Glenium ACE 430 superplasticizer (SP) aqueous solution of modified polycarboxylates, density 1.08 kg/l. The analysis of the granulometric composition of cement kiln dust, as well as mineral additives from the screening of ash and slag waste from thermal power plants, was carried out by laser diffraction using a Laska–TD particle size analyzer. Particle distribution analysis - Mie theory, Fraunhofer approximation. X-ray phase analysis of binder stone samples was performed under diffraction pattern conditions (the same for all samples): chromium radiation Cr (2.2910 Å) in the angle range $10 < 2\theta < 100^\circ$ with a step of 0.01° .

Results: the compositions of a blended binders with a complex of mineral additives based on dust from cement kilns and ash-slag mixtures from thermal power plant dumps have been developed, with up to 70% of Portland cement replaced, ensuring the production of cement pastes with a slump at least 300 mm and a cement stone with a compressive strength of at least 18 MPa at an early age (2 days) and at least 45 MPa at the design age under normal conditions of hardening. It has been established that the content of cement kiln dust in the mineral additive has the greatest effect on increasing the strength of cement stone at an early age. This is most likely due to the higher alkalinity of the environment and the intensification of the hydration process.

Conclusions: blended binders with mineral additives based on industrial waste have been obtained. Further research will focus on studying the patterns of hybrid binder structure formation during additional alkaline activation of the developed compositions.

Key words: blended binders, cement kiln dust, thermal power plant ash and slag waste, optimization.