

Н. Н. Жаникулов¹ (✉), д. т. н. Б. Т. Таймасов¹, д. т. н. И. Н. Борисов²,
к. т. н. М. С. Даулетияров¹, к. т. н. М. Ж. Айтуреев¹, к. т. н. Ж. К. Джанмулдаева¹

¹ Южно-Казахстанский государственный университет
имени М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан

² ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический
университет имени В. Г. Шухова», Белгород, Россия

УДК 658.567.1:664.94-16

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОЭНЕРГОЕМКОГО ЦЕМЕНТА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Приведены результаты получения портландцемента по малоэнергоемкой технологии с использованием техногенного сырья. В качестве глинистого компонента применяли отходы угледобычи и тефритобазальт в соотношении 1:1, вместо дефицитных пиритных огарков — гранулированные свинцовые шлаки. Установлены закономерности влияния составов шихт, коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей, режимов обжига на химико-минеральный состав и качество клинкера и цемента. Расчеты составов сырьевых смесей выполнены по программе ROCS, определено содержание свободного СаО в составе клинкера. Испытана прочность экспериментального цемента через 7 и 28 сут твердения. Изучены его физико-механические характеристики и структура.

Ключевые слова: малоэнергоемкий цемент, техногенное сырье, клинкер, клинкерообразование, коэффициент насыщения (КН), силикатный модуль (n), глиноземный модуль (р), расход топлива.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Казахстане идет интенсивное промышленное и жилищное строительство. Растет объем и ассортимент строительных материалов и изделий [1, 2]. В апреле 2019 г. запущен цементный завод по производству тампонажного цемента (Кызылординская обл.) мощностью 1,0 млн т в год [3]. Поскольку с каждым годом потребляется все большее количество цемента, необходимы снижение цены на цемент за счет применения для его производства техногенных материалов, а также улучшение экологической обстановки регионов [4]. Авторы настоящей статьи использовали несколько видов отходов угледобычи и свинцовый шлак для получения энерго- и ресурсосберегающего портландцемента. Из этих материалов и отходов можно изготовить малоэнергоемкие сырьевые смеси для низкотемпературного обжига цементного клинкера. Процессы клинкерообразования в них завершаются при 1340–1350 °С, что позволит повысить производительность вращающихся печей на 10–15 %, снизить удельный расход топлива на обжиг на 10–15 %, улучшить качество клинкера, увеличить выпуск цемента, повысить его качество [5–7].

Эффективность малоэнергоемких сырьевых смесей из предлагаемого техногенного сырья заключается в том, что минеральный состав гранулированных свинцовых шлаков близок к составу портландцементного клинкера. Шлаки в составе сырьевой смеси полностью заменяют корректирующую добавку, частично алюмосиликатный и карбонатный компоненты. Как показали исследования авторов настоящей статьи, в отдельных случаях будет необходима корректировка состава сырьевой смеси железосодержащим или алюминатным компонентом. Для этого могут быть успешно использованы свинцовые шлаки и магматические горные породы, содержащие значительное количество оксидов железа и алюминия [8].

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Авторы настоящей статьи разработали составы малоэнергоемких сырьевых смесей для получения клинкера, в которых вместо традиционного глинистого компонента предлагается использовать отходы угледобычи и тефритобазальт (в соотношении 1:1), а вместо дефицитных пиритных огарков — гранулированные свинцовые шлаки. В качестве исходных материалов использовали известняк Састюбинского месторождения, отходы угледобычи ленгерских шахт, магматическую горную породу тефритобазальт Даубабинского месторождения, свинцовый шлак Шымкентского свинцового завода. Химический состав сырьевых материалов, отходов и магма-



Н. Н. Жаникулов
E-mail: nurgali.zhanikulov@mail.ru

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов, отходов и магматических пород, мас. %

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cl	Cr ₂ O ₃	ZnO	PbO	CuO	Δm _{нрк}	Прочие
Известняк	2,76	0,26	0,38	53,70	0,40	0,071	—	0,12	0,018	0,02	0,012	—	—	—	41,89	0,37
Тефритобазальт	45,70	16,27	9,50	10,80	4,03	0,064	4,04	2,50	0,91	0,017	0,007	—	—	—	5,37	0,8
Отходы угледобычи:																
с учетом углерода	56,24	10,39	3,61	1,43	0,40	2,72	—	2,35	0,38	—	—	—	—	—	22,48	—
без углерода	66,36	12,26	4,26	1,68	0,47	3,33	—	2,77	0,46	—	—	—	—	—	8,25	0,16
Свинцовый шлак	23,91	5,25	38,12	15,09	2,97	3,84	3,24	1,36	0,35	0,006	0,063	4,34	0,52	0,94	—	—
Отходы угледобычи + тефритобазальт (1:1)	56,03	14,26	6,88	6,07	2,25	1,70	2,02	2,63	0,69	0,008	0,004	—	—	—	6,81	0,65

тических пород приведен в табл. 1. Известняк Састюбинского месторождения состоит в основном из CaCO₃. Содержание SiO₂, Al₂O₃ низкое, Fe₂O₃ очень низкое (0,38 %), MgO незначительное (0,40 %). Известняк чистый, высокоосновный, содержание в нем CaO более 53 %, содержание щелочей в пределах нормы.

Тефритобазальт содержит повышенное количество MgO — 4,03 %, что нежелательно, количество щелочей (K₂O + Na₂O) 6,54 %, что также много. Температура начала плавления тефритобазальта, определенная dilatометрическим методом, 1280 °С, температура ликвидуса 1350 °С. При 1450 °С порошок породы (просеянный через сито № 02) в течение 45 мин полностью расплавляется, осветляется и гомогенизируется [9].

Свинцовые шлаки представляют собой мелкий гранулированный материал черного цвета с размерами зерен в основном 0,25–3 мм. Шлаки состоят из фаялита Fe₂SiO₄, мелилита, вюстита, небольших количеств сульфидов железа, свинца и меди, цинковой шпинели. Свинцовый шлак содержит до 37–40 % оксидов железа и может заменить корректирующую добавку. Кроме того, свинцовые шлаки содержат до 15 % CaO и частично заменяют карбонатный компонент. Это техногенные продукты, которые прошли тепловую обработку в основном процессе и содержат некарбонатную известь. В отвалах Шымкентского свинцового завода находится около 2 млн т шлаков, наносящих непоправимый вред окружающей среде и здоровью людей. Поэтому их утилизация в качестве сырья и добавок при получении портландцементного клинкера имеет важное значение [10].

Отходы угледобычи состоят из глинистых, карбонатных минералов и углерода. Химический состав отходов угледобычи позволяет частично или полностью заменить глинистый компонент в производстве портландцементного клинкера, а также кремнеземистые добавки, применяемые при производстве сульфатостойкого портландцемента. Содержание в отходах угледобычи более 15 % углерода способствует снижению удельного расхода топлива на обжиг клинкера и электроэнергии на измельчение сырья [11].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический анализ сырьевых материалов и отходов проводили по ГОСТ 5382 [12, 13], рентгенографический анализ сырья, отходов и клинкера — на стационарном приборе ARL X'TRA, оборудованном высокотемпературной печью [14]. Из сырьевых материалов и техногенного сырья, предварительно размолотых до остатка на сите № 008 10–14 %, были составлены сырьевые смеси для получения клинкера. Расчеты сырьевых смесей производили по формулам С. Д. Окоркова на персональном компьютере с использованием программы ROCS [15]. Программа позволяет определить компонентный состав сырьевой смеси при заданных величинах коэффициента насыщения (КН) и силикатного модуля (n), теоретический удельный расход сырьевых компонентов на 1 т клинкера, химический состав сырьевой смеси, модульные характеристики, расчетные химический и минеральный составы цементного клинкера [16].

Эксперименты проводили на кафедре «Технологии цемента и композиционных материалов» БГТУ имени В. Г. Шухова. Из смесей под давлением 20 МПа формовали таблетки диаметром 3 и высотой 1 см и обжигали их в лабораторной электропечи при 1340–1450 °С. Затем таблетки измельчали для определения свободного CaO (CaO_{своб}) и проведения рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. Определение CaO_{своб} проводили этилово-глицератным методом по ГОСТ 5382 [15]. Метод основан на обработке клинкера или цемента горячей смесью безводного глицерина и абсолютного спирта, в результате чего при взаимодействии содержащегося в цементе несвязанного CaO с безводным глицерином образуется глицерат кальция. Глицерат титруют спиртовым раствором бензойной кислоты или уксуснокислого аммония. В раствор переходит лишь глицерат кальция. Свободный MgO не вступает в реакцию с глицерином. Физико-механические испытания цемента проводили на образцах-кубах с ребром 1,41 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитаны трехкомпонентные сырьевые смеси на основе природного сырья — известняка, тефритобазальта и техногенного сырья (отходы

угледобычи, свинцовые шлаки). При подборе составов сырьевых смесей КН изменяли от 0,84 до 0,94, n от 2,0 до 2,4. При этом величина глиноземного модуля (p) в зависимости от вида исходных компонентов, n и КН изменялась от 0,95 до 1,42. Содержание трех нетрадиционных компонентов составляло в сумме 23–26 %. Сырьевые

смеси должны быть наиболее эффективными с точки зрения энергосбережения. В зависимости от КН и модулей n и p удельный расход сырья на 1 т клинкера составляет 1440–1500 кг, что примерно на 100 кг ниже, чем в традиционных сырьевых смесях. Расход свинцового шлака от 29 до 79 кг/т клинкера (табл. 2, 3).

Таблица 2. Химический состав трехкомпонентных сырьевых смесей и удельный расход сырья

Смесь	Состав сырьевой смеси, мас. %				Удельный расход сырья, т/т клинкера				КН		Модуль				Химический состав сырьевой смеси, мас. %					
	извест- няк	отходы + тефритобазальт	отходы угледобычи + свинцовый шлак	извест- няк	отходы угледобычи + свинцовый шлак	отходы угледобычи + свинцовый шлак	отходы угледобычи + свинцовый шлак	отходы угледобычи + свинцовый шлак	КН	КН	n	p	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$\Delta t_{прк}$	прочие
1	74,71	19,95	5,34	1,109	0,296	0,079	0,079	0,079	0,84	0,84	2,0	0,96	14,65	3,60	3,72	42,15	0,94	0,64	32,65	0,43
2	75,41	21,06	3,54	1,126	0,314	0,053	0,053	0,053	0,84	0,84	2,2	1,17	14,81	3,63	3,10	42,32	0,90	0,58	33,02	0,44
3	76,01	22,00	2,00	1,140	0,330	0,030	0,030	0,030	0,84	0,84	2,4	1,42	14,95	3,66	2,57	42,46	0,87	0,52	33,34	0,45
4	75,13	19,58	5,28	1,118	0,291	0,078	0,078	0,078	0,86	0,86	2,0	0,96	14,44	3,54	3,68	42,35	0,93	0,64	32,81	0,43
5	75,83	20,67	3,50	1,134	0,309	0,052	0,052	0,052	0,86	0,86	2,2	1,16	14,60	3,57	3,06	42,52	0,90	0,57	33,17	0,44
6	76,42	21,59	1,99	1,148	0,324	0,030	0,030	0,030	0,86	0,86	2,4	1,41	14,73	3,59	2,54	42,66	0,86	0,51	33,48	0,45
7	75,55	19,23	5,23	1,126	0,286	0,078	0,078	0,078	0,88	0,88	2,0	0,96	14,24	3,49	3,63	42,54	0,93	0,63	32,96	0,43
8	76,24	20,29	3,47	1,143	0,304	0,052	0,052	0,052	0,88	0,88	2,2	1,16	14,39	3,51	3,03	42,71	0,89	0,56	33,32	0,44
9	76,83	21,20	1,97	1,157	0,319	0,029	0,029	0,029	0,88	0,88	2,4	1,40	14,52	3,54	2,51	42,85	0,86	0,51	33,63	0,45
10	75,95	18,88	5,17	1,135	0,282	0,077	0,077	0,077	0,90	0,90	2,0	0,95	14,04	3,43	3,59	42,73	0,92	0,62	33,10	0,43
11	76,63	19,93	3,44	1,151	0,299	0,052	0,052	0,052	0,90	0,90	2,2	1,15	14,19	3,46	2,99	42,89	0,88	0,55	33,46	0,44
12	77,22	20,82	1,96	1,165	0,314	0,029	0,029	0,029	0,90	0,90	2,4	1,40	14,31	3,48	2,48	43,03	0,85	0,50	33,76	0,45
13	76,34	18,54	5,12	1,143	0,277	0,076	0,076	0,076	0,92	0,92	2,0	0,95	13,85	3,38	3,54	42,91	0,91	0,61	33,24	0,43
14	77,02	19,57	3,41	1,160	0,295	0,051	0,051	0,051	0,92	0,92	2,2	1,15	13,99	3,40	2,96	43,07	0,87	0,55	33,60	0,44
15	77,60	20,45	1,95	1,174	0,309	0,029	0,029	0,029	0,92	0,92	2,4	1,39	14,11	3,42	2,46	43,21	0,84	0,49	33,90	0,45
16	76,72	18,21	5,06	1,151	0,273	0,076	0,076	0,076	0,94	0,94	2,0	0,95	13,66	3,33	3,50	43,09	0,90	0,60	33,38	0,43
17	77,40	19,23	3,38	1,168	0,290	0,051	0,051	0,051	0,94	0,94	2,2	1,14	13,80	3,35	2,92	43,25	0,87	0,54	33,73	0,44
18	77,97	20,09	1,94	1,181	0,304	0,029	0,029	0,029	0,94	0,94	2,4	1,39	13,92	3,37	2,43	43,39	0,83	0,49	34,03	0,44

Таблица 3. Химико-минеральный состав клинкеров на основе трехкомпонентных сырьевых смесей

Смесь	Химический состав клинкера, мас. %							КН	Модуль		Минеральный состав, мас. %							ЖФ при 1450 °С, %	ТЭК, ккал/кг	G _{опт} , кг/т
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	прочие		n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	MgO кл				
1	21,75	5,35	5,53	62,59	1,40	0,96	0,64	0,84	2,0	0,96	42,93	29,98	4,83	16,82	1,63	1,40	31,67	348,9	193,9	
2	22,11	5,42	4,63	63,18	1,35	0,86	0,66	0,84	2,2	1,17	43,65	30,48	6,53	14,09	1,47	1,35	29,81	356,7	195,9	
3	22,43	5,48	3,86	63,69	1,31	0,78	0,67	0,84	2,4	1,42	44,27	30,90	8,00	11,75	1,33	1,31	28,22	363,4	197,6	
4	21,49	5,28	5,47	63,03	1,39	0,95	0,64	0,86	2,0	0,96	47,31	25,92	4,72	16,65	1,61	1,39	31,28	353,8	195,0	
5	21,84	5,34	4,58	63,62	1,34	0,85	0,73	0,86	2,2	1,16	48,09	26,35	6,41	13,95	1,45	1,34	29,44	361,6	196,9	
6	22,15	5,40	3,82	64,13	1,30	0,77	0,67	0,86	2,4	1,41	48,77	26,71	7,85	11,64	1,31	1,30	27,87	368,2	198,6	
7	21,23	5,20	5,41	63,46	1,38	0,94	0,64	0,88	2,0	0,96	51,59	21,96	4,62	16,48	1,59	1,38	30,91	358,6	196,0	
8	21,58	5,27	4,54	64,05	1,33	0,84	0,72	0,88	2,2	1,16	52,43	22,32	6,29	13,81	1,43	1,33	29,09	366,3	198,0	
9	21,88	5,33	3,79	64,55	1,29	0,76	0,67	0,88	2,4	1,40	53,15	22,62	7,71	11,52	1,30	1,29	27,52	372,9	199,7	
10	20,98	5,13	5,36	63,87	1,37	0,92	0,64	0,90	2,0	0,95	55,76	18,10	4,53	16,31	1,57	1,37	30,54	363,2	197,0	
11	21,32	5,20	4,49	64,46	1,32	0,83	0,71	0,90	2,2	1,15	56,66	18,38	6,17	13,68	1,42	1,32	28,74	370,9	199,0	
12	21,61	5,25	3,75	64,97	1,28	0,76	0,67	0,90	2,4	1,40	57,44	18,63	7,58	11,41	1,29	1,28	27,19	377,5	200,7	
13	20,74	5,06	5,31	64,28	1,36	0,91	0,72	0,92	2,0	0,95	59,84	14,32	4,43	16,15	1,56	1,36	30,19	367,7	198,0	
14	21,07	5,13	4,45	64,87	1,31	0,82	0,66	0,92	2,2	1,15	60,80	14,54	6,05	13,54	1,40	1,31	28,39	375,4	200,0	
15	21,35	5,18	3,72	65,38	1,27	0,75	0,67	0,92	2,4	1,39	61,62	14,73	7,44	11,31	1,27	1,27	26,86	382,0	201,7	
16	20,50	4,99	5,26	64,68	1,35	0,90	0,64	0,94	2,0	0,95	63,83	10,63	4,34	16,00	1,54	1,35	29,84	372,2	199,0	
17	20,82	5,06	4,41	65,27	1,31	0,82	0,66	0,94	2,2	1,14	64,84	10,79	5,94	13,42	1,39	1,31	28,06	379,8	201,0	
18	21,10	5,11	3,68	65,77	1,27	0,74	0,68	0,94	2,4	1,39	65,70	10,93	7,31	11,20	1,26	1,27	26,54	386,4	202,6	

По результатам расчета сырьевых смесей содержание углеотходов составляет 9,1–11,0 %; при этом в состав сырьевой смеси вносится 4–5 % угля. Это позволит снизить расход условного топлива на обжиг клинкера. Повышение n от 2,0 до 2,4 приводит к постепенному увеличению доли углеотходов от 9,1 до 11,0 %; $p = 0,95 \div 1,42$. Содержание трехкальцевого алюмината в клинкере составляет 4,34–8,0 %. Клинкер пригоден для получения специального сульфатостойкого портланд- и шлакопортландцемента, в котором в зависимости от его вида количество C_3A может составлять не более 7,0 %, а суммарное содержание ($C_3A + C_4AF$) не более 22 %.

Содержание оксида железа в свинцовых шлаках ниже, чем в огарках. С увеличением КН от 0,84 до 0,94 содержание свинцового шлака в шихте уменьшается от 5,34 до 1,94 %. В шлаке содержится до 4–5 % ZnO, который оказывает минерализующее действие на процесс обжига клинкера. Это позволит снизить температуру обжига клинкера, повысить производительность печей и уменьшить расход топлива. Тефритобазальт, вводимый в сырьевую смесь в количестве 9,1–11,0 %, также способствует ускорению процессов минералообразования вследствие появления жидкой клинкерной фазы при пониженных температурах. В целом это приводит к ускорению процессов обжига и завершению клинкерообразования при температурах на 100–110 °C ниже, чем в традиционных сырьевых смесях, обжигаемых при 1450 °C.

При средних величинах КН, равных 0,90–0,94, и $n = 2,0 \div 2,4$ расчетный минеральный состав малоэнергоемкого клинкера составляет, %: C_3S 55–65, C_2S 11–18, C_3A 4,3–7,5, C_4AF 11–16. При пониженных значениях p такой клинкер можно использовать для получения сульфатостойкого портланд- и шлакопортландцемента. Установлены закономерности изменения химико-минерального состава клинкера от КН и модулей. С повышением n независимо от КН p увеличивается от 0,95 до 1,42. При КН = 0,92 содержание алита при повышении n от 2,0 до 2,4 возрастает от 59 до 61 %, содержание C_3A от 4,43 до 7,44 %.

Таким образом, клинкер из сырьевых смесей 1, 4, 7, 10, 13 и 16 содержит не более 5 % C_3A и пригоден для получения портландцемента с минеральной добавкой марок ЦЕМ II/A-III СС, ЦЕМ II/B-III СС, ЦЕМ II/A-IV СС, ЦЕМ II/A-K СС. Клинкер из сырьевых смесей 2, 5, 8, 11, 14 и 17 содержит не более 7 % C_3A , 5 % Al_2O_3 , 5 % MgO, не более 22 % ($C_3A + C_4AF$) и пригоден для получения сульфатостойкого портланд- и шлакопортландцемента марки ЦЕМ III/A СС.

В малоэнергоемких сырьевых смесях определены показатели расхода условного топлива на обжиг 1 т клинкера $G_{топл}$, включающие количество жидкой фазы клинкера при 1450 °C (ЖФ) и тепловой эффект клинкерообразования (ТЭК). Как видно из табл. 2 и 3, с повышением КН от 0,84 до 0,94 и n от 2,0 до 2,4 ЖФ клинкера снижается от

31,67 до 26,54 %, ТЭК увеличивается от 348,9 до 386,4 ккал/кг, $G_{топл}$ от 193,9 до 202,6 кг/т клинкера. В табл. 4 приведено влияние температуры обжига малоэнергоемких сырьевых смесей 14 и 16 на процессы связывания CaO в клинкерные минералы. Обжиг проводили в течение 2 ч, выдержка при максимальной температуре составила 30 мин. Как видно из данных, сырьевая смесь 14 после обжига при 1450 °C содержит 0,6 % $CaO_{своб}$, что свидетельствует о достаточном спекании и полном усвоении извести. Сырьевая смесь 16, в которую вводится свинцовый шлак в количестве 5,06 %, спекается значительно лучше. Содержание $CaO_{своб}$ при 1350 °C составляет 0,2 %, что соответствует нормам.

Повышение величины модулей n и p затрудняет процесс клинкерообразования, температура обжига повышается, количество $CaO_{своб}$ увеличивается. С повышением температуры обжига содержание $CaO_{своб}$ монотонно снижается. В целом минерализующее действие свинцового шлака и тефритобазальта будет способствовать интенсификации процесса обжига клинкера, снижению температуры клинкерообразования до 1340–1350 °C, повышению производительности печей и уменьшению расхода топлива на 15–20 %. Внесение горючего компонента углеотходами будет обеспечивать уменьшение расхода топлива. Таким образом, в клинкере, полученном обжигом энергосберегающих сырьевых смесей разного состава с КН 0,92–0,94, при 1350–1450 °C достигается фактически полное усвоение CaO. Содержание $CaO_{своб}$ в клинкере 0,2–2,1 %. Сравнивая процесс спекания смесей 14 и 16 с КН, равным 0,92 и 0,94, и с разным модулем n , можно предположить, что в ресурсосберегающих сырьевых смесях так же, как и в традиционных, n оказывает более значимое влияние на процесс спекания, чем КН.

На рентгенограммах клинкера, полученного обжигом при 1350, 1400 и 1450 °C сырьевой смеси 14, обнаружены слабые линии, характерные для свободного CaO (рис. 1). При обжиге при 1350 °C образуются следующие клинкерные минералы: алит (C_3S) с d 2,18, 2,61, 2,78 и 3,03 Å; белит (C_2S) с d 1,74, 1,94, 2,71 и 2,82 Å; трехкальцевый алюминат (C_3A) с d 1,89, 2,82, 2,97 и 4,08 Å; четырехкальцевый алюмоферрит (C_4AF) с d 2,003, 2,14 и 2,65 Å; CaO с d 1,70, 2,38 и 2,46 Å. С повышением температуры обжига линии, характерные для свободного CaO, значительно уменьшаются в интенсивности и исчезают. На рентгенограммах

Таблица 4. Влияние температуры обжига малоэнергоемких сырьевых смесей 14 и 16 на процессы связывания CaO в клинкерные минералы

Сырьевая смесь	Содержание $CaO_{своб}$, %, при температуре обжига, °C		
	1350	1400	1450
14	2,1	1,9	0,6
16	0,2	–	–

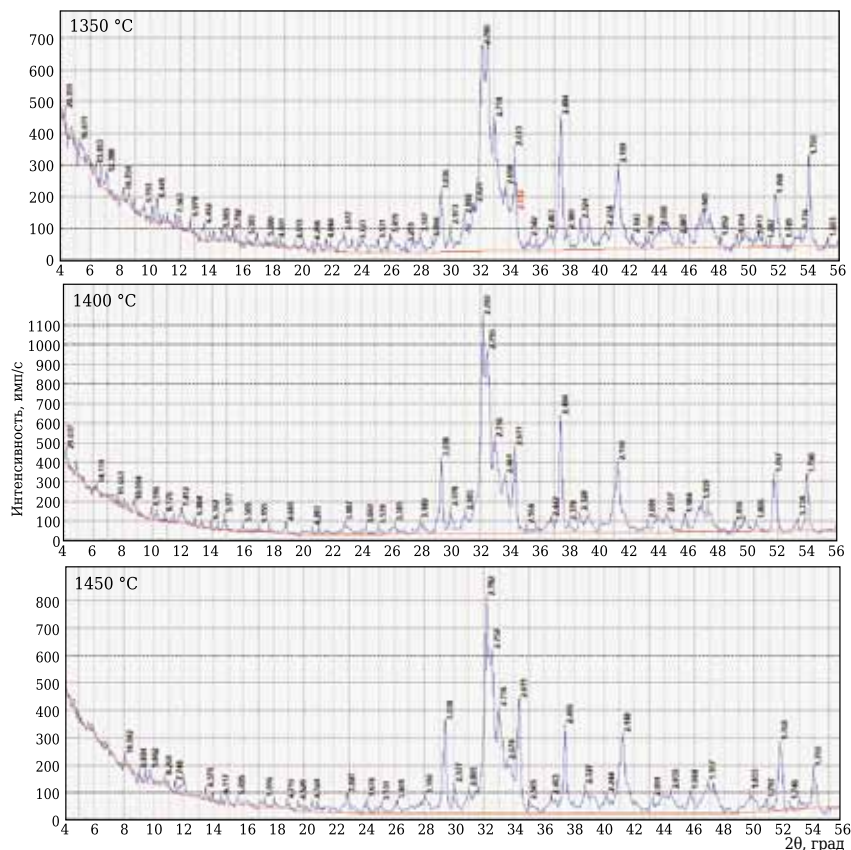


Рис. 1. Рентгенограммы клинкера из сырьевой смеси 14, обожженного при разной температуре

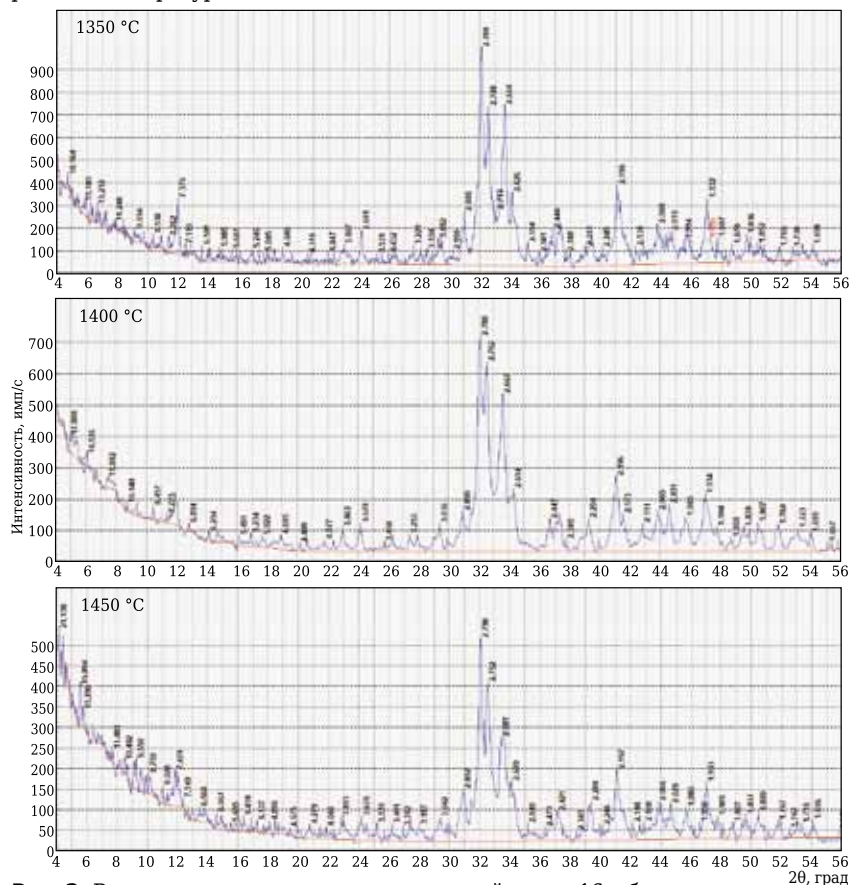


Рис. 2. Рентгенограммы клинкера из сырьевой смеси 16, обожженного при разной температуре

клинкера, полученного обжигом при тех же температурах сырьевой смеси 16, не обнаруживается линий, характерных для свободного CaO (рис. 2). В интервале 1350–1450 °C в спексах сырьевой смеси 16 образуются: C_3S с d 2,19, 2,62, 2,78 и 3,05 Å; C_2S с d 1,73, 1,93, 2,74 и 2,88 Å; C_3A с d 1,87, 1,90, 2,95 и 4,04 Å; C_4AF с d 2,03, 2,13 и 2,66 Å. Пики, характерные для свободного CaO , отсутствуют.

В разработанных смесях ускоряются процессы клинкерообразования, снижается температура обжига, интенсифицируется процесс спекания клинкера. Жидкая фаза появляется при более низких температурах, в большем количестве и с улучшенными свойствами. Содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в клинкере составляет 0,2 %. Оксид цинка является катализатором процесса образования минералов при получении клинкера. Ионы Zn^{2+} замещают Ca^{2+} в кристаллических решетках минералов с образованием твердых растворов. Растворимость ZnO в C_3S более 2 %.

Следующая задача исследования — получение крупной партии малоэнергоёмких клинкера и цемента и изучение их физико-механических свойств. Для получения клинкера сульфатостойкого цемента в опытно-лабораторных условиях были приготовлены две партии сырьевых смесей из материалов и отходов промышленности, предварительно молотых до остатка на сите № 008 10–12 %. Состав смесей: известняк + отходы угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак.

Для определения прочности цементов было обожжено по 150 г клинкера. В клинкере после обжига при 1450 °C содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ составило 0,7 %, в клинкере после обжига при 1340 °C CaO полностью связан; его количество не выявлено. Клинкер из смеси 16 получился более плотным и спеченным, чем из смеси 14.

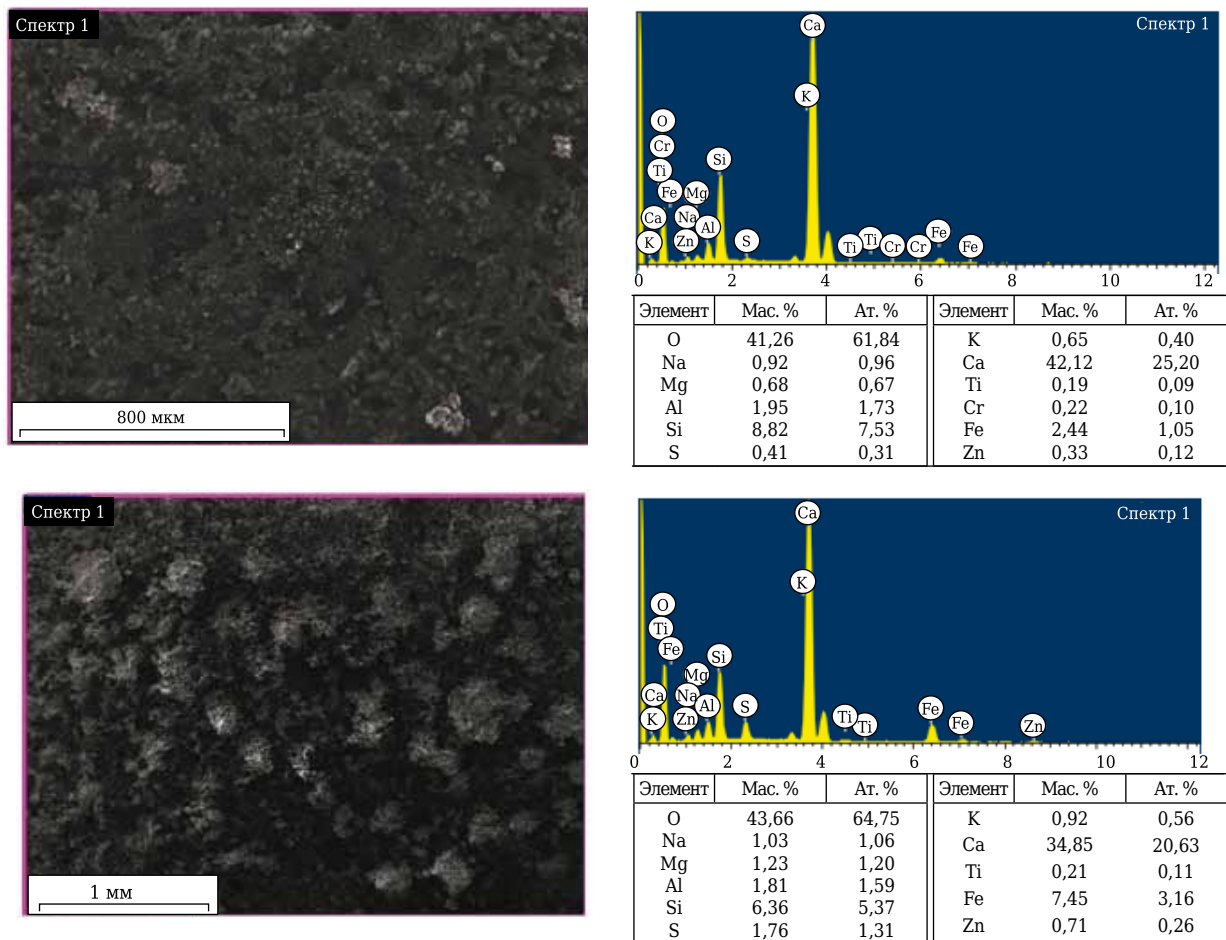


Рис. 3. Результаты микроскопического анализа цемента

В сырьевой смеси 16 содержится 5,06 % свинцового шлака, в смеси 14 3,41 %.

Микроскопический анализ полученного цемента (рис. 3) показал, что в цементе из смеси 14 содержится 0,41 % ZnO, из смеси 16 — 0,88 %. Кроме того, лучшее спекание клинкера из смеси 16 обусловлено меньшим n , что обеспечивает образование повышенного количества жидкой фазы при обжиге.

В лабораторной шаровой мельнице мололи цемент с добавкой 4,5 % гипса. Остаток на ситах № 02 и 008 определяли через каждые 10 мин, общая длительность помола 40 мин. Результаты исследования помола показали, что температура обжига и количество введенных в сырьевую шихту свинцовых шлаков оказывают заметное действие на процесс помола (табл. 5). Более спеченный клинкер из смеси 16 размалывается хуже, чем более пористый и менее спеченный клинкер из смеси 14. Через 40 мин помола остаток цемента на сите № 008 составляет 10,7–11,8 %. Удельную поверхность цемента определяли на приборе ПСХ-К. По результатам анализа она составила 3384–3422 см²/г, средний размер частиц 5,9–6,1 мкм.

Микроскопические исследования полученного цемента осуществляли на растровом

Таблица 5. Кинетика помола экспериментальных цементов

Цемент	Длительность помола, мин	Остаток, %, на сите	
		№ 02	№ 008
Из смеси 14	10	11,6	26,8
	20	9,3	19,9
	30	6,3	11,1
	40	2,6	10,7
Из смеси 16	10	12,4	33,2
	20	9,6	24,1
	30	6,3	14,6
	40	3,1	11,8

низковакуумном электронном микроскопе JSM-6490LV фирмы Jeol с системами энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 и текстурного анализа поликристаллических образцов HKL Basic [17]. По результатам микроскопического анализа (см. рис. 3) присутствие в портландцементе Pb и Cu не выявлено.

Физико-механические свойства экспериментального портландцемента испытаны на образцах-кубах с ребром 1,41 см через 7 и 28 сут твердения. Как видно из табл. 6, прочность цемента возрастает с увеличением срока твердения. Через 28 сут твердения предел прочности при сжатии цемента составляет 42,5–45,5 МПа.

Таблица 6. Физико-механические свойства экспериментальных портландцементов

Цемент	Остаток, %, на сите		Удельная поверхность, см ² /г	Предел прочности при сжатии, кгс/см ² (МПа), после твердения в течение	
	№ 02	№ 008		7 сут	28 сут
Из смеси 14	2,6	10,7	3422	383,5 (39,1)	446,0 (45,5)
Из смеси 16	3,1	11,8	3384	308,3 (31,4)	417,2 (42,5)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Лабораторные эксперименты показали возможность энерго- и ресурсосберегающего обжига клинкера на основе сырьевых смесей, включающих известняк, 18,2–19,5 % отходов угледобычи + тефритобазальт (1:1) и 3,4–5,0 % свинцовых шлаков.

2. В процессе обжига малоэнергоемкой сырьевой смеси установлено, что качество клинкера хорошее, содержание свободного СаО составило 0,2–0,7 %, температура обжига снизилась примерно на 110 °С.

3. Химизм улучшения процессов клинкерообразования в разработанных малоэнергоемких

сырьевых смесях заключается в минерализующем действии малых составляющих свинцового шлака на высокотемпературные реакции минералообразования. Снижение удельного расхода топлива происходит за счет использования отходов угледобычи, снижения температуры обжига клинкера с использованием тефритобазальта, уменьшения доли карбонатной извести при введении в сырьевые смеси шлаков.

4. Предел прочности при сжатии полученного портландцемента через 28 сут твердения составляет 42,5–45,5 МПа.

Библиографический список

1. Итоги 2018 года. Производство цемента в Республике Казахстан. Подробнее на этом сайте: http://www.cem.kz/ru/news/755857-itogi_2018_goda_proizvodstvo_cementa_v_respublike_kazahstan/ (23.01.2019).
2. Запрет на вывоз цемента из Казахстана возможен после проведения отраслевого анализа - МНЭ. Подробнее на этом сайте: <https://time.kz/news/economics/2019/01/04/zapret-na-vivoz-cementa-iz-kazahstana-vozmozhen-posle-provedeniya-otraslevogo-analiza-mne> (04.01.2019).
3. В Кызылординской области запустили строительство второго цементного завода. https://i-news.kz/news/2016/10/23/8400369-v_kyzylordinskoi_oblasti_zapustili_stroi.html (23.10.2016 г.).
4. **Классен, В. К.** Обжиг цементного клинкера / В. К. Классен. — Красноярск, 2012. — 326 с.
5. **Классен, В. К.** Техногенные материалы в производстве цемента : монография / В. К. Классен, И. Н. Борисов, В. Е. Мануйлов. — Белгород : Изд-во БГТУ, 2008. — 126 с.
6. **Таймасов, Б. Т.** Химическая технология вяжущих материалов : учебник. 1 т. / Б. Т. Таймасов. — Алматы : Эверо, 2015. — 332 с. 2 том. — 152 с.
7. **Taimasov, B. T.** Development and testing of low-energy-intensive technology of receiving sulphate-resistant and road portlandcement / B. T. Taimasov, B. K. Sarsenbayev, T. M. Khudyakova [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Journal. — 2017. — Vol. 19, № 4. — P. 347–355.
8. Исследование низкотемпературных процессов клинкерообразования в сырьевых смесях из нетрадиционного сырья и отходов промышленности с целью создания ресурсосберегающей технологии специальных сульфатостойких и дорожных цементов : отчет о НИР (промежуточный) / ЮКГУ им. М. Ауэзова : рус. Таймасов Б. Т. — Шымкент, 2017. — 40 с. № госрегистрации 115 РК01548. Инв. № 0217РК00874.
9. **Таймасов, Б. Т.** Комплексное использование природного и техногенного сырья в производстве малоэнергоемких цементов : монография / Б. Т. Таймасов,

Т. М. Худякова, Н. Н. Жаникулов. — Шымкент : ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2017. — 205 с.

10. **Таймасов, Б. Т.** Процессы клинкерообразования в малоэнергоемких сырьевых шихтах / Б. Т. Таймасов, Т. М. Худякова, Н. Н. Жаникулов, А. Н. Хашимов // Цемент и его применение. — 2018. — № 1. — С. 170–174.

11. **Таймасов, Б. Т.** Процессы клинкерообразования в малоэнергоемких сырьевых смесях на основе отходов угледобычи / Б. Т. Таймасов, И. Планк, Маркус Р. Мейер [и др.] // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. — 2016. — № 3 (38). — С. 28–33.

12. **ГОСТ 5382–91.** Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. Введ. 1991-01-01. — М. : Изд-во стандартов, 1996. — 22 с.

13. **Бутт, Ю. М.** Практикум по химической технологии вяжущих материалов : учебник / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М. : Высшая школа, 1980. — 472 с.

14. **Есимов, Б. О.** Рентгенометрический определитель минералов В. И. Михеева : методическое указание для вузов / Б. О. Есимов, Т. А. Адырбаева, Б. Е. Жакипбаев. — Шымкент : ЮКГУ, 2012. — 164 с.

15. **Трубаев, П.** Методическое руководство по применению программы «ROCS» / П. Трубаев. — Белгород : БГТУ им. В. Г. Шухова, 2006. — 60 с.

16. **Таймасов, Б. Т.** Методическое руководство по применению электронной вычислительной таблицы РСС «Расчет сырьевой смеси цементного завода» / Б. Т. Таймасов, В. В. Бычков. — Шымкент : ЮКГУ, 2013.

17. **Шадров, В. И.** Растровый электронный микроскоп JSM-6490LV с системами энергодисперсионного микроанализа INCA Energy / В. И. Шадров. — Шымкент, 2014.

18. **ГОСТ 31108–2016.** Цементы общестроительные. Технические условия. ■

Получено 16.09.19

© Н. Н. Жаникулов, Б. Т. Таймасов, И. Н. Борисов, М. С. Даулетияров, М. Ж. Айтурсеев, Ж. К. Джанмулдаева, 2020 г.