

## Обзорная статья

Д. т. н. **Т. М. Худякова**<sup>1</sup>, **О. Г. Колесникова**<sup>1</sup> (✉), PhD **Н. Н. Жаникулов**<sup>2</sup>,  
 PhD **Н. Е. Ботабаев**<sup>1</sup>, к. т. н. **Г. С. Кенжибаева**<sup>1</sup>, к. т. н. **Г. М. Изтлеуов**<sup>1</sup>,  
 к. т. н. **А. Ж. Суйгенбаева**<sup>1</sup>, к. т. н. **А. Н. Кутжанова**<sup>3</sup>,  
 к. т. н. **Х. А. Аширбаев**<sup>1</sup>, **В. А. Колесникова**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Казахстанский университет имени М. О. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Международный университет «Silkway», Шымкент, Республика Казахстан

<sup>3</sup> Алматинский технологический университет, г. Алматы, Республика Казахстан

УДК 691.54:628.4.038(574)

## НИЗКООСНОВНЫЙ ЦЕМЕНТ, ПРОБЛЕМЫ И ПРЕИМУЩЕСТВА ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Приведен аналитический обзор проблем и преимуществ использования низкоосновных цементов. В частности, рассмотрены вопросы сокращения энергетических и удельных затрат сырьевых материалов при получении низкоосновных цементов, замены минерального сырья на техногенное сырье в производственном цикле, а также охраны окружающей среды при производстве низкоосновных цементов за счет уменьшения выброса оксидов углерода и азота с одновременной экономией энергозатрат. По результатам аналитического обзора сделаны выводы.

**Ключевые слова:** цементная промышленность, низкоосновный цемент, техногенное сырье, цементный клинкер, алит, белит, трехкальцевый алюмоферрит, кратковременное высокотемпературное легирование.

**М**ировая цементная промышленность развивается в настоящее время по пути реализации сухого способа производства, который обеспечивает снижение удельного расхода топлива по сравнению с мокрым способом почти в 2 раза. Однако такой путь связан с большими капитальными вложениями и в настоящее время не может быть повсеместно реализован, в частности в Республике Казахстан [1, 2].

В связи с экономическими сложностями, не позволяющими провести кардинальные изменения (переход на сухой или комбинированный способ производства цемента, внедрение нового оборудования), возникла необходимость в технологических решениях, которые можно применить к любым способам производства с минимальными дополнительными затратами [1, 2]. Проблему может решить переход к выпуску низкоосновных цементов. Большое внимание, которое уделяется низкоосновным цементам, связано со значительными экономическими и экологическими преимуществами их производства,

позволяющими сократить содержание карбоната кальция в шихте, увеличить теплоту формирования фаз и, как следствие, уменьшить тепловой эффект клинкерообразования. При уменьшении коэффициента насыщения КН на 0,1 температура обжига клинкера снижается на 10 °С. При производстве клинкера с КН = 0,76÷0,8 затраты тепла на их образование снижаются на 10–12 %. Переход к низкоосновным цементам обеспечивает снижение количества условного топлива на 9–59 кг/т клинкера с учетом вещественного состава шихты. Наряду с энергетической выгодой выпуск низкоосновных клинкеров сопровождается сокращением удельных затрат сырьевых материалов, повышением срока службы футеровки печи и ее производительности на 5–7 %, снижением вредного воздействия на окружающую среду [1, 2]. Таким образом, сокращение энергетических расходов и удельных затрат сырьевых материалов с вовлечением в производственный цикл техногенного сырья (отходов, шлаков, пыли, вскрышных пород и некондиционного сырья [3–13]) — актуальная задача.

В последние годы исследователи интересуются белитовыми и низкоосновными цементами, потому что именно эти цементы позволяют значительно снизить энергозатраты [1, 14]. Поскольку из общих энергетических затрат на производство цемента около 80 % энергии приходится на обжиг клинкера, основные усилия



О. Г. Колесникова  
 E-mail: ogkolesnikova@yandex.kz

были направлены на экономию энергии на этом переделе. Одним из способов снижения энергозатрат при производстве цемента является переход на получение белитовых клинкеров [14–16]. Экспериментальные и теоретические расчеты теплоты минерало- и клинкерообразования показали, что переход от  $KH = 0,9$  к составу с  $KH = 0,8$  сопровождается снижением теплоты клинкерообразования от 460 до 430 ккал/кг клинкера, а уменьшение  $KH$  до 0,7 способствует дальнейшей экономии тепла [17]. Такая экономия является результатом изменения минерального состава клинкера с уменьшением в нем доли трехкальциевого силиката.

В составе клинкера наиболее важным компонентом является  $CaO$ , получаемый путем декарбонизации известкового компонента сырьевой смеси. Это — эндотермический процесс, при котором поглощается 452 ккал/кг  $CaO$ , в то время как теоретическая теплота образования 1 т клинкера составляет лишь 420–400 ккал/кг клинкера. Эта разница объясняется протеканием следующей экзотермической реакции:  $2C + S = C_2S + Q$  (171–175,5 ккал/кг). Реакция  $C_2S + C = C_3S - Q$  (18,7 ккал/кг [15]) снова становится эндотермической, протекает при высокой температуре и требует увеличения количества известкового компонента, который необходимо декарбонизировать. Следовательно, образование  $C_2S$  энергетически более выгодно, чем  $C_3S$ , а  $KH$  кремнезема известью непосредственно влияет на энтальпию образования клинкера и на связанное с ней количество тепла, необходимое для завершения обжига.

Температура обжига низкоосновного клинкера на 50–100 град ниже, чем при получении высокоосновного клинкера. Известно, что снижение температуры приводит к сокращению потерь излучением. Кроме того, снижение температурного уровня декарбонизации уменьшает потери тепла с отходящими газами и увеличивает срок службы футеровки [15]. Дополнительный экономический эффект возникает при использовании низкоосновных цементов в результате повышения долговечности изделий на их основе вследствие большей устойчивости к коррозии [18, 19].

Кроме экономических проблем, решаемых при переходе к клинкерам с пониженной основностью, устраняются и некоторые экологические. Основными выбросами цементной промышленности являются  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  и твердые частицы (пыль) [17, 20]. На экологическое равновесие преимущественно влияет концентрация  $CO_2$  и аэрозолей (пыли) в атмосфере.  $CO_2$  образуется от декарбонизации  $CaCO_3$  при обжиге клинкера, от сжигания топлива, а также является результатом выработки части энергии [20, 21]. При выпуске низкоосновных клинкеров на 5–10 % снижается доля карбонатного компонента в сырьевой смеси. Вследствие снижения температуры обжига на 50–100 град количество топлива на

обжиг уменьшается на 7–10 %. Таким образом, выпуск низкоосновных клинкеров значительно сокращает выброс  $CO_2$  в атмосферу по сравнению с производством обычного алитового клинкера. Количество оксидов азота, образующихся при сжигании топлива, напрямую зависит от температуры факела. При снижении температуры обжига клинкера на 100 град уменьшается степень взаимодействия азота и кислорода из воздуха в топливном факеле, вследствие чего выброс  $NO_x$  уменьшается в 1,5 раза [15].

Кроме того, имеются разработки, предполагающие за счет снижения  $KH$  увеличить содержание побочных продуктов, шлаков, зол и других отходов в сырьевой шихте. К сожалению, такой метод часто не позволяет получить достаточно активные цементы из-за недостаточно выявленных механизмов активизации вяжущих свойств ортосиликата кальция в многокомпонентных системах [22].

Основной фазой низкоосновного клинкера является белит  $C_2S$ , модифицированный введением в структуру инородных ионов и обычно полностью или большей частью присутствующий в виде  $\beta$ -модификации. Белит медленно реагирует с водой, слабо влияя таким образом на прочность в течение первых 28 сут, но существенно увеличивает прочность в более поздние сроки. Через год прочность алита и белита в сравнимых условиях примерно одинакова [23].

К сожалению, выпуск низкоосновных клинкеров определяется не только преимуществами. Существует также ряд проблем, связанных с технологическими и строительно-техническими свойствами низкоосновных цементов, главным образом с прочностными характеристиками. Известно, что цементы на основе белита при длительных сроках твердения не уступают по прочности алитовым. Но прочность цемента из белитового клинкера растет медленно, что объясняется низкой скоростью взаимодействия с водой двухкальциевого силиката [23–26]. Реакционная способность взаимодействия  $C_2S$  с водой во многом зависит от его полимерной формы. Общепринято существование четырех полиморфных модификаций двухкальциевого силиката. Три полиморфные формы энантиотропные, т. е. имеют температурные области стабильного существования:  $\gamma$ - $C_2S$  — до 850 °С,  $\alpha'$ - $C_2S$  — от 850 до 1425 °С,  $\alpha$ - $C_2S$  — от 1425 до 2130 °С. Модификация  $\beta$ - $C_2S$  метастабильная, монокристаллическая по отношению к  $\gamma$ - $C_2S$ .

Существует несколько схем полиморфизма белита ( $2CaO \cdot SiO_2$ ), так как температурные границы полиморфных изменений зависят от множества факторов: плотности образца, скорости охлаждения, степени чистоты и природы исходных компонентов, размера кристаллов и др. [27–30]. Исследованиями и теоретическими расчетами В. В. Тимашева установлено, что переход одной структурной модификации в другую связан

с изменением термодинамических условий существования минералов. Минерал приспосабливается к изменяющимся условиям путем перестройки кристаллической решетки, приобретая при этом минимально возможную свободную энергию Гиббса:  $G = E - TS + pV$ . Модификации минерала, имея одинаковый состав, различаются только пространственным расположением атомов.

Степень гидравлической активности разных модификаций чистого  $C_2S$  уменьшается в ряду  $\alpha \geq \alpha' \geq \beta \geq \gamma$  [25]. В составе одной модификации активность  $C_2S$  может изменяться в широких пределах в зависимости от ее предыстории. Так, повышение температуры синтеза от 1000 до 1500 °C увеличивает степень гидратации чистого  $\alpha$ - $C_2S$  в возрасте 28 сут твердения в 3 раза. Однако у белитов с повышенным содержанием примесей чем выше температура синтеза, тем ниже активность [14, 15]. Таким образом, выявляется основной недостаток клинкеров с пониженной основностью — невысокая прочность в начальные сроки твердения. Повысить скорость и степень гидратации такого цемента в ранние сроки твердения можно стабилизацией высокотемпературных модификаций ортосиликата кальция [31, 32], для чего необходимо выполнение двух условий: 1 — обеспечить достаточное повышение энтропии минерала, 2 — атомы стабилизирующей добавки по своим свойствам должны быть способны к образованию твердых растворов с  $C_2S$  [28].

Известны три метода стабилизации метастабильных систем: физический, термический и кристаллохимический. В многофазной системе, например в портландцементном клинкере, одновременно присутствуют все три вида стабилизации, хотя эффективность их действия неравнозначна и в зависимости от разных факторов может значительно изменяться [33].

По мнению А. И. Бойковой [26], гидратационную активность можно повысить не только путем создания условий для формирования  $\alpha$ - и  $\alpha'$ - $C_2S$ , но и благодаря получению несовершенно закристаллизованных белитов  $\beta$ -модификации. Все ранее описанные способы активизации клинкера при обжиге сопровождаются увеличением концентрации дефектов в кристаллах минералов. Активность белита, обусловленная морфологией, модификацией и дефектностью кристаллов, больше влияет на прочность низкоосновного цементного камня, чем изменение химического состава, содержание свободного  $CaO$  и даже дисперсность цементного порошка [34].

В кристаллической решетке идеального кристалла атомы (ионы) располагаются в пространстве строго упорядоченно и закономерно, а электроны должны находиться на уровнях с минимальной энергией. В реальных кристаллах существуют разные искажения или нарушения этого идеального расположения частиц — дефекты кристаллической решетки. Дефекты

оказывают огромное влияние на свойства кристаллических веществ, рост кристаллов, массоперенос (диффузию) в твердых телах, определяют кинетику твердофазных реакций, спекания, рекристаллизации [28]. Неизбежность появления дефектов в клинкере обусловлена неравными условиями формирования кристаллов и неизменным содержанием примесей в их кристаллических решетках [26].

Свойства цемента из низкоосновного клинкера во многом определяются модификацией (полиморфной формой) белита. Каждая полиморфная модификация имеет свою область температур и давлений, при которых она существует в термодинамически стабильном (равновесном) состоянии. Вне этой области модификация стабильной быть не может, но может существовать в метастабильном, т. е. в неравновесном состоянии [29]. Для стабилизации высокотемпературных модификаций используют разные добавки, образующие с  $C_2S$  твердые растворы [29]. Образование твердых растворов является основой существования  $\alpha$ -,  $\alpha'$ - и  $\beta$ - $C_2S$  в охлажденном клинкере. Твердые растворы представляют собой одну кристаллическую фазу, состав которой в определенных пределах может изменяться без появления новых фаз. При образовании твердых растворов атомы растворенного вещества распределяются в упорядоченной структуре растворителя неупорядоченно, следовательно, переход сопровождается увеличением энтропии. За счет этого система получает выигрыш энергии:  $\Delta G_{\text{системы}} = \Delta H_{\text{системы}} - T\Delta S_{\text{системы}} - \Delta S_{\text{тв.р-ра}} > 0$ , значит  $\Delta G_{\text{системы}} < 0$ , следовательно, образование твердых растворов энергетически выгодно [28]. При охлаждении твердые растворы отличаются более медленной диффузией по сравнению с чистыми кристаллами, что затормаживает их распад и является причиной стабилизации высокотемпературных форм [24].

В кристаллической решетке  $C_2S$  может быть замещен как катион, так и анион:  $Ca^{2+}$  чаще всего замещается на  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ba^+$  и  $Mg^{2+}$ , анион  $SiO_4^{4-}$  на  $PO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ . Достаточно полно изучены твердые растворы  $C_2S$  с  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$  и  $SO_3$  [24, 29, 35]. А. В. Беляков [35] считает, что для стабилизации полиморфных модификаций  $C_2S$  наиболее эффективно одновременное замещение катионов кальция и кремния катионами с более низкими степенями окисления для образования вакансий по кислороду.

Образование фаз нестехиометрического состава в портландцементном клинкере позволяет повысить их реакционную способность при взаимодействии с водой за счет создания дополнительного количества дефектов разных типов: дислокаций, вакансий парамагнитных центров, свободных носителей заряда и т. п. [34, 36]. Увеличение концентрации дефектов способствует возрастанию степени гидратации алита на 1–8 %, белита на 30–40 %,

а алюминатов кальция на 5–10 % [37]. Внедрение примесных ионов в кристаллическую решетку при образовании твердых растворов, а также замещение основных структурных радикалов и ионов значительно искажают ее параметры. Увеличение концентрации свободных носителей заряда путем введения примесных компонентов в состав твердых растворов, как и точечные дефекты, приводит к более эффективному взаимодействию частиц исходной фазы с водой в начальный период гидратации и влияет тем самым на формирование структуры твердения в более поздние сроки [38–40]. Авторами публикации [41] исследована дефектность кристаллических решеток двух- и трехкальциевого силикатов, содержащих в качестве примесных элементов K, Na, Mg, Ba, P и В. Установлен сложный характер распределения дефектов в матрице высокоосновных силикатов и выявлено существование определенной корреляции между дефектностью кристаллов, вызванной примесями, искажениями кристаллической решетки и тепловыделением твердых растворов силикатов кальция при взаимодействии с водой. Дефекты типа дислокаций влияют и на другие свойства кристаллических тел. Дислокации имеют повышенную диффузионную проницаемость, поскольку каждая линия дислокации представляет собой путь, вдоль которого диффузия (массоперенос) происходит быстрее, чем через недеформированную решетку [30].

Главный недостаток низкоосновных клинкеров — невысокая гидравлическая активность в ранние сроки твердения. Основываясь на представленных в литературном обзоре сведениях, можно выделить основной фактор, влияющий на способность взаимодействовать с водой низкоосновных клинкеров. Определяющими элементами активности белитовых цементов являются не тонкость помола и даже не их минеральный состав, а неравновесность и дефектность клинкерных фаз. Из этого представления об активности вытекает способ достижения цели, поставленной в настоящей работе, — усиление неравновесности и дефектности фаз низкоосновного клинкера. Любая клинкерная система из-за условий технологического процесса и химического состава является неравновесной, а следовательно, в ее состав входят твердые растворы, кристаллы минералов в несовершенной форме и в некоторой степени происходит фиксация аналогов высокотемпературных модификаций минералов. При усилении неравновесности эти проявления должны увеличиться как количественно, так и качественно, что повлечет за собой повышение гидравлической активности [5, 7, 42–54].

Применительно к технологии изготовления низкоосновного клинкера неравновесность системы можно усилить двумя способами: 1 — увеличением скорости нагревания-охлаждения (термическая активация), 2 — введением добавок модификаторов (химическая активация) [5, 7, 26,

42–54]. Для осуществления способа 1 требуется оборудование, усложняющее технологический процесс, например агрегаты кипящего слоя, специальные холодильники, водные бассейны для охлаждения клинкера. Термической активацией можно добиться увеличения гидравлической активности низкоосновного клинкера, но необходимые затраты делают его применение в настоящее время нерентабельным [5, 7, 26, 42–54].

Способ 2 (введение добавок) также широко известен, но и в нем есть отрицательные стороны. Добавки принято вводить в сырьевую смесь. В процессе обжига, пройдя через ряд превращений, одна и та же добавка по-разному проявляет себя на разных стадиях обжига. И положительное влияние на одной стадии (ускорение декарбонизации, снижение температуры плавления) может быть нейтрализовано при прохождении через более горячие зоны в печи (увеличением вязкости клинкерного расплава, снижением скорости или полной блокировкой образования алита). Алитовые клинкеры обжигают при сравнительно высоких температурах (до 1450 °С). Вязкость расплава, из которого кристаллизуется трехкальциевый силикат, имеет решающее значение для свойств алитового цемента. В низкоосновной системе белит формируется преимущественно в результате твердофазных реакций, и характеристики расплава в этом случае не играют первостепенной роли. Однако если жидкая фаза образуется при более низких температурах, то  $C_2S$  приобретает устойчивую структуру с меньшим количеством дефектов, которая при дальнейшем подъеме температуры пассивируется. Таким образом, содержание в низкоосновной сырьевой смеси добавок, способствующих раннему образованию расплава, может отрицательно повлиять на гидравлическую активность белита. Кроме того, в присутствии именно тех модификаторов, которые фиксируют аналоги высокотемпературных форм  $C_2S$ , происходит блокировка образования алита за счет повышения вязкости расплава и расширения температурной области существования свободного  $CaO$  в клинкерной системе [5, 7, 26, 42–54].

Следовательно, необходимо таким образом вводить добавку, чтобы использовать положительный эффект от ее внедрения в структуру клинкерных минералов, а отрицательное влияние исключить. Реализовать это можно введением добавки в определенный момент обжига. Учитывая, что при спекании отрицательное действие модифицирующих добавок практически нейтрализует положительный эффект от их присутствия в низкотемпературной зоне, целесообразно вводить модификатор после завершения стадии минералообразования. Причем в момент присадки добавки клинкерная система должна находиться в еще активном для внедрения состоянии, а клинкерные минералы в практически сформированном виде [5, 7, 26, 42–54]. Предпочтительным направлением активизации

является способность клинкерных минералов к распределению в своей структуре значительного количества разнообразных изоморфных примесей и образованию твердых растворов [26, 42].

Предлагаемый принцип активизации — введение добавки на завершающей стадии спекания клинкера является основой кратковременного высокотемпературного легирования (КВЛ) [5, 7, 26, 42–54]. Термин «легирование» (нем. *legieren* — сплавлять от лат. *ligo* — связываю, соединяю) в металлургии означает введение в состав металлических сплавов разных добавок в значительных количествах (до десятков процентов) в процессе плавки для придания сплавам определенных физических, химических или механических свойств. Второе определение легирования — введение примесных атомов в твердое тело для создания требуемых свойств [5, 7, 26, 42–54].

Близким к легированию по технологическому приему является модифицирование. Но если исходить из определений, используемых в металлургии, то модифицирование — это введение в жидкий расплав перед кристаллизацией малого количества (сотые–десятые доли процента) добавок, которые изменяют условия кристаллизации без изменения состава, что менее подходит к данному случаю. Чтобы подчеркнуть, что добавки вводятся на стадии снижения температуры и что они способны изменить состав клинкера, а также с учетом их количества (3–7 %), принят термин «легирование» [5, 7, 26, 42–54]. «Кратковременное» легирование, определяемое как отношение времени пребывания в печи клинкера, активизированного добавкой (7–20 мин), к общему времени процесса обжига (1,5–3 ч [43]), составляет приблизительно 11 % общего времени обжига. Легирование обозначается как высокотемпературный процесс, предназначенный для акцентирования отличия от введения добавки в сырьевую смесь, когда добавка попадает в холодную зону печи и медленно нагревается вместе с шихтой [5, 7, 26, 42–54]. Поэтому научный и практический интерес представляет исследование влияния присадки добавок-модификаторов к клинкеру в процессе обжига (термохимическая активация белита), что одновременно с модифи-

цирующим воздействием добавок способно повысить неравновесность структуры клинкерных фаз и привести к повышению их начальной гидравлической активности [5, 7, 26, 42–54]. Определение влияния способа введения модифицирующих добавок на активность низкоосновного клинкера представит новые возможные приемы управления свойствами цемента.

Таким образом, исходя из проведенного аналитического обзора, можно сделать следующие выводы:

- экономия топливно-сырьевых ресурсов, улучшение экологической обстановки за счет сокращения выбросов CO<sub>2</sub> и оксидов азота и ряд других преимуществ производства низкоосновных цементов не могут быть реализованы из-за низкой гидравлической активности низкоосновных цементов в ранние сроки твердения. При этом известный эффективный способ повышения гидравлической активности низкоосновных клинкеров термической активизацией на сегодняшний день не может быть реализован из-за отсутствия необходимых технических средств;

- химическая активизация, реализуемая введением добавок-модификаторов в сырьевую смесь, недостаточно эффективна для низкоосновных клинкеров, так как наряду со стабилизацией высокотемпературных модификаций двухкальциевого силиката в присутствии модификатора рано образуется белит, который при дальнейшем нагревании пассивируется;

- доказано, что основополагающим фактором гидратационной активности низкоосновного клинкера является дефектность структуры клинкерных минералов, усиливающаяся за счет способности фаз образовывать твердые растворы и склонности к размещению в своей структуре разнообразных ионов;

- по результатам изучения литературных источников выявлена мало исследованная область, касающаяся влияния разных добавок на свойства низкоосновного клинкера. В основном изучено влияние добавок при введении их традиционным способом в сырьевую смесь, но эти же добавки можно ввести на определенном этапе формирования клинкерных минералов — непосредственно в процессе обжига.

### Библиографический список

1. Мануйлов, В. Е. Энергосбережение в технологии цемента при комплексном использовании техногенных материалов Уральского региона : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Белгород, 2001. — 18 с.
2. Ермеков, М. Т. Повышение гидравлической активности и размоловоспособности белитового клинкера / М. Т. Ермеков, В. Д. Барбанягрэ, Т. М. Худякова, О. Г. Колесникова // Materiály XII mezinárodní vědecko-praktická konference «Vědecký průmysl evropského kontinentu-2016». Díl 10. Chemie a chemické technologie : Praha. — 2016. — S. 73–81.
3. Taimasov, B. T. Development and testing of low-energy-intensive technology of receiving sulphate-resistant and road portlandcement / B. T. Taimasov, B. K. Sarsenbayev

[et al.] // Eurasian Chem. Tech. J. — 2017. — Vol. 19, № 4. — P. 347–355. <https://doi.org/10.18321/ectj683>.

4. Kolesnikov, A. S. Thermodynamic modeling of chemical and phase transformations in a waelz process-slag-carbon system / A. S. Kolesnikov, G. S. Kenzhibaeva, N. E. Botabaev [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 289–292. <https://doi.org/10.1007/s11148-020-00474-4>.

Колесников, А. С. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе шлак от вельцевания – углерод / А. С. Колесников, Г. С. Кенжибаева, Н. Е. Ботабаев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2020. — № 5. — С. 45–49. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-5-45-49>.

5. **Zhanikulov, N. N.** Receiving portland cement from technogenic raw materials of South Kazakhstan portlandcement / *N. N. Zhanikulov, T. M. Khudyakova* [et al.] // *Eurasian Chem. Tech. J.* — 2019. — Vol. 21, № 4. — P. 334–340. <https://doi.org/10.18321/ectj890>.
6. **Kolesnikov, A. S.** Kinetic Investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry / *A. S. Kolesnikov* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 1–5. <https://doi.org/10.3103/S1067821215010113>.
7. **Khudyakova, T. M.** Optimization of raw material mixes in studying mixed cements and their physicochemical properties / *T. M. Khudyakova, A. S. Kolesnikov, B. E. Zhakipbaev* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 76–81. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00312-2>.
- Худякова, Т. М.** Оптимизация сырьевых смесей с исследованием получения смешанных цементов и их физико-механических характеристик / *Т. М. Худякова, А. С. Колесников, Б. Е. Жакипбаев* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 1. — С. 59–64. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-59-64>.
8. **Kolesnikov, A. S.** Chemical and phase transitions in oxidized manganese ore in the presence of carbon / *A. S. Kolesnikov, I. V. Sergeeva, N. E. Botabaev* [et al.] // *Steel in Translation.* — 2017. — Vol. 47, № 9. — P. 605–609. <https://doi.org/10.3103/S0967091217090078>.
9. **Satbaev, B. N.** Environmental technology for the integrated disposal of man-made wastes of the metallurgical industry: self-curing, chemically resistant refractory mass / *B. N. Satbaev, A. I. Koketaev, E. O. Aimbetova* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 318–322. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00360-8>.
- Сатбаев, Б. Н.** Природоохранная технология комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности: самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса / *Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Е. О. Аймбетова* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 6. — С. 64–68.
10. **Kolesnikov, A. S.** Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the system of oxidized manganese ore – carbon / *A. S. Kolesnikov, I. V. Sergeeva, M. E. Botabaev* [et al.] // *Izvestiya Ferrous Metallurgy.* — 2017. — Vol. 60, № 9. — P. 759–765. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-9-759-765>.
11. **Peng, Zhiwei.** Slag metallurgy and metallurgical waste recycling / *Zhiwei Peng, Dean Gregurek, Christine Wenzl, Jesse F. White* // *JOM.* — 2016. — Vol. 68, № 9. — P. 2313–2315. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2047-2>.
12. **Khoroshavin, L. B.** Problems of technogenic resources / *L. B. Khoroshavin, V. A. Perepelitsyn, D. K. Kochkin* // *Refract. Ind. Ceram.* — 1998. — Vol. 39, № 9/10. — P. 366–368. <https://doi.org/10.1007/BF02770604>.
- Хорошавин, Л. Б.** Проблемы техногенного сырья / *Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, Д. К. Кочкин* // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 1998. — № 10. — С. 15–18.
13. **Kolesnikov, A. S.** Review of the processing of minerals and technogenic sulfide raw material with the extraction of metals and recovering elemental sulfur by electrochemical methods / *A. S. Kolesnikov, V. N. Naraev, M. I. Natorhin* [et al.] // *Rasayan J. Chem.* — 2020. — Vol. 13, № 4. — P. 2420–2428. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2020.1346102>.
14. **Сычев, М. М.** Возможности снижения энергозатрат при производстве и использовании цементов / *М. М. Сычев* // *Цемент.* — 1980. — № 2. — С. 9.
15. **Классен, В. К.** Энергоресурсосбережение в производстве цемента / *В. К. Классен* // *Современные наукоемкие технологии.* — 2004. — № 1. — С. 58, 59. URL: <http://top-technologies.ru/ru/article/view?id=21554> (дата обращения: 16.12.2020).
16. **Kolesnikov A. S.** Review of technogenic waste and methods of its processing for the purpose of complex utilization of tailings from the enrichment of non-ferrous metal ores as a component of the raw material mixture in the production of cement clinker / *A. S. Kolesnikov, B. Ye. Zhakipbaev, N. N. Zhanikulov* [et al.] // *Rasayan J. Chem.* — 2021. — Vol. 14, № 2. — P. 997–1005. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2021.1426229>.
17. **Барбанягрэ, В. Д.** Активизация клинкерных фаз кратковременным высокотемпературным легированием / *В. Д. Барбанягрэ, Т. Е. Головизнина* // *Цемент и его применение.* — 1999. — № 5/6. — С. 23–26.
18. **Мальшева, Н. Л.** О возможности получения цементов белитового типа при пониженных затратах ТЭР / *Н. Л. Мальшева, В. Е. Каушанский* // *Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении»*, Белгород, 1989. — С. 69.
19. **Тейлор, Х.** Химия цемента / *Х. Тейлор.* — М. : Мир, 1996. — 560 с.
20. **Осокин, А. П.** Высокоактивный портландцемент на основе низкоосновного клинкера / *А. П. Осокин, В. Г. Акимов, В. Н. Панюшкин, А. Е. Сапочев* // *Докл. Междунар. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций»*, Белгород, 1995. — С. 74.
21. **Осокин, А. П.** Особенности структуры и свойств модифицированных цементов / *А. П. Осокин, В. Г. Акимов, Е. Н. Потапова* // *Цемент.* — 1993. — № 5/6. — С. 43–47.
22. **Юдович, Б. Э.** Цементная промышленность и экология / *Б. Э. Юдович, А. М. Дмитриев, Ю. А. Лямы, С. А. Зубехин* // *Цемент.* — 1998. — № 3. — С. 11–19.
23. **Судакас, Л. Г.** Состав, теплота образования и гидравлическая активность низкоосновных клинкеров / *Л. Г. Судакас, М. В. Коузия, Н. А. Соколова* // *Цемент.* — 1984. — № 3. — С. 14–17.
24. **Бутт, Ю. М.** Портландцемент / *Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев.* — М. : Стройиздат, 1974. — 325 с.
25. **Бойкова, А. И.** Белиты сложного состава / *А. И. Бойкова, Л. В. Грищенко, Г. П. Нилова, А. И. Доманский* // *Цемент.* — 1980. — № 7. — С. 9–11.
26. **Бойкова, А. И.** Химия, кристаллохимия и физическая химия минералов клинкера и цементного камня / *А. И. Бойкова* // *Цемент.* — 1980. — № 12. — С. 6–10.
27. **Ильинец, А. М.** Особенности фазовых переходов в двухкальциевом силикате / *А. М. Ильинец, М. Я. Бикбау* // *Тр. НИИЦСМ.* — 1990. — № 1. — С. 17–21.
28. **Горшков, В. С.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / *В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров.* — М. : Высшая школа, 1988. — 400 с.
29. **Бутт, Ю. М.** О полиморфизме и стабилизации высокотемпературных модификаций двухкальциевого силиката / *Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, М. Я. Бикбау* // *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева.* — 1975. — № 87. — С. 6–9.

30. **Горшков, И. В.** Стабилизация двухкальциевого силиката в клинкере / *И. В. Горшков, В. Г. Савельев, С. И. Иващенко* // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по химии и технологии цемента. — М., 1982. — С. 12.
31. **Овчаренко, Г. И.** Активный белитовый цемент / *Г. И. Овчаренко* // Цемент. — 1987. — № 4. — С. 16–18.
32. **Пат. 209353425 Российская Федерация.** Способ обжига цементного клинкера / Заузаев А. Н., Демичев В. П., Андросов А. И. [и др.] ; заявл. 13.10.92 ; опубл. 20.05.95, Бюл. № 14.
33. **Судакас, Л. Г.** Проблемы низкоосновных клинкеров / *Л. Г. Судакас* // Цемент. — 1992. — № 2. — С. 65–70.
34. **Тимашев, В. В.** Общие теоретические основы химии клинкера / *В. В. Тимашев, А. П. Осокин* // VI Всесоюз. науч.-техн. совещ. по химии и технологии цемента, М., 1982. — С. 12–18.
35. **Беляков, А. В.** Полиморфизм в двухкальциевом силикате и вакансии по кислороду / *А. В. Беляков* // Цемент. — 1999. — № 1. — С. 27–30.
36. **Боженов, П. И.** К проблеме вяжущих веществ на основе ортосиликата кальция / *П. И. Боженов, П. А. Григорьев, Г. И. Овчаренко* // Тр. V Всесоюз. науч.-техн. совещ. по химии и технологии цемента, М., 1980. — С. 76.
37. **Акимов, В. Г.** Влияние структуры клинкерных минералов на их реакционную способность / *В. Г. Акимов, В. Н. Панюшкин, О. А. Жура* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении», Белгород. — 1989. — Ч. 5. — С. 8.
38. **Кузнецова, Т. В.** Влияние микроструктуры минералов на гидратационную активность портландцемента / *Т. В. Кузнецова, А. П. Осокин, В. Г. Акимов* [и др.] // Тр. ин-та / Гос. ВНИИ цем. пром-ти. — 1988. — № 97. — С. 91–95.
39. **Кулик, В. А.** Влияние комплексных добавок на свойства и структуру алита / *В. А. Кулик, А. А. Салей, М. Д. Щеглова* [и др.]. — Днепрпетровск : Укр. гос. химико-технол. ун-т, 1995. — С. 11.
40. **Бойкова, А. И.** Дефектность твердых растворов двухкальциевого силиката / *А. И. Бойкова, М. Г. Деген, В. А. Парамонова* // Шестой Междунар. конгр. по химии цемента. Т. 1 ; под ред. А. С. Болдырева. — М. : Стройиздат, 1976. — С. 68–71.
41. **Сычев, М. М.** Дефектность и термостимулированная люминесценция / *М. М. Сычев, П. В. Зозуля, Г. М. Полозов* // Тр. ин-та / Гос. ВНИИ цем. пром-ти. — 1988. — № 97. — С. 156–161.
42. **Судакас, Л. Г.** Научные принципы и опыт реализации промышленного выпуска активных низкоосновных клинкеров / *Л. Г. Судакас, А. Ф. Крапля, А. А. Федик* // Тр. НИИцемента. — 1989. — Вып. 98. — С. 124–129.
43. **Стригунов, В. В.** Особенности получения низкоосновных клинкеров / *В. В. Стригунов* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении», Белгород. — 1989. — С. 96.
44. **Барбанягрэ, В. Д.** Повышение гидравлической активности низкоосновных клинкеров в начальные сроки твердения / *В. Д. Барбанягрэ, Т. Е. Головизнина* // Сб. докл. междунар. конф. «Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений», Белгород. — 1997. — Ч. 1. — С. 15–18.
45. **Барбанягрэ, В. Д.** К увеличению гидравлической активности низкоосновного клинкера в начальные сроки твердения / *В. Д. Барбанягрэ, Т. Е. Головизнина* // Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Резервы производства строительных материалов», Барнаул. — 1997. — 4.1. — С. 10.
46. **Головизнина, Т. Е.** Активизация клинкерных фаз кратковременным высокотемпературным легированием / *Т. Е. Головизнина* // Материалы междунар. конф. «Передовые технологии в промышленности и строительстве на пороге XXI века», Белгород. — 1998. — С. 216–219.
47. **Барбанягрэ, В. Д.** Кратковременное высокотемпературное легирование — эффективный способ повышения гидравлической активности низкоосновных клинкеров / *В. Д. Барбанягрэ, Т. М. Худякова, Б. Т. Таймасов, Н. Н. Жаникулов* // Вестник КазГАСА. — 2017. — № 3 (65). — С. 111–119.
48. **Барбанягрэ, В. Д.** Быстротвердеющий высокопрочный низкоосновный клинкер, полученный кратковременным высокотемпературным легированием / *В. Д. Барбанягрэ, Т. Е. Головизнина* // Материалы междунар. конф. «Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века», Белгород. — 2000. — С. 17–21.
49. **Пат. 2168473 Российская Федерация.** Способ обжига быстротвердеющего низкоосновного цементного клинкера / *Барбанягрэ В. Д., Мануйлов В. Е., Головизнина Т. Е.* ; заявл. 04.02.99 ; опубл. 10.06.01, Бюл. № 16.
50. **Худякова, Т. М.** Исследование фазовых превращений клинкерных минералов при высокотемпературном легировании на основе свойства низкоосновного быстротвердеющего цемента : промежуточный отчет / *Т. М. Худякова, В. Д. Барбанягрэ, Б. Т. Таймасов.* — Шымкент, 2015. — 75 с. — Рег. № 0115РК01522.
51. **Худякова, Т. М.** Низкоосновный быстротвердеющий цемент: производство и применение / *Т. М. Худякова, В. Д. Барбанягрэ, Б. Т. Таймасов, А. С. Колесников* // Вестник КазНИТУ. — 2017. — № 5. — С. 302–306.
52. **Худякова, Т. М.** Разработка малоэнергоёмкой технологии портландцемента из низкоосновных сырьевых смесей / *Т. М. Худякова, В. Д. Барбанягрэ, Б. Т. Таймасов, А. С. Колесников* // Вестник КазНИТУ. — 2017. — № 5. — С. 307–312.
53. **Худякова, Т. М.** Быстротвердеющий низкоосновный клинкер, полученный кратковременным высокотемпературным легированием / *Т. М. Худякова, В. Д. Барбанягрэ, К. М. Гаппарова* [и др.] // Материалы XVI Междунар. науч.-практич. конф. «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Сибресурс-2016», 23–24 ноября 2016 г., Кемерово. — Кемерово : Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева, 2016. — С. 1–6.
54. **Худякова, Т. М.** Один из путей повышения гидравлической активности низкоосновных цементов / *Т. М. Худякова, О. Г. Колесникова, И. И. Полякова, А. С. Колесников* // European Student Scientific Journal. — 2017. — № 2. — С. 2. URL: <https://sjes.esrae.ru/ru/article/view?id=414> (дата обращения: 16.12.2020). ■

Получено 16.12.2020

© Т. М. Худякова, О. Г. Колесникова, Н. Н. Жаникулов, Н. Е. Ботабаев, Г. С. Кенжибаева, Г. М. Изтлеуов, А. Ж. Суйгенбаева, А. Н. Кутжанова, Х. А. Аширбаев, В. А. Колесникова, 2021 г.