

Южно – Казахстанский университет им. М. Ауэзова

УДК 666.942 / 666.3

На правах рукописи

ЖАНИКУЛОВ НУРҒАЛИ НОДЫРҰЛЫ

**Создание энерго- и ресурсосберегающих технологий
портландцементов и стеновой керамики с использованием отходов
угледобычи и техногенного сырья**

6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание степени доктора философии (PhD)

Научные руководители:
доктор технических наук,
профессор Таймасов Б.Т.
ЮКУ им. М. Ауэзова

кандидат технических наук,
профессор Джанмулдаева Ж.К.
ЮКУ им. М. Ауэзова

доктор технических наук,
профессор Борисов И.Н.
Белгородский государственный
технологический университет
им. В.Г. Шухова

Республика Казахстан
Шымкент, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	5
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ	6
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	7
	ВВЕДЕНИЕ	8
1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ	14
1.1	Пути использования техногенных продуктов в качестве сырьевых компонентов в производстве портландцементов	14
1.2	Использование отходов угледобычи в производстве стеновой керамики	21
1.3	Выводы по главе 1	29
2	ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	30
2.1	Характеристика применяемых сырьевых и техногенных материалов	30
2.1.1	Характеристика исследуемых отходов угледобычи	30
2.1.2	Характеристика сырьевых и техногенных материалов	33
2.2	Методы исследований сырьевых и получаемых материалов	42
2.3	Выводы по главе 2	45
3	ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ	46
3.1	Расчет малоэнергоемких сырьевых смесей с использованием отходов угледобычи, тефритобазальтов и свинцовых шлаков	46
3.2	Исследование зависимости химико-минералогического состава клинкеров от вида сырья, коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей	54
3.3	Влияние химического состава смесей, КН и модулей на процессы связывания СаО в клинкерные минералы	58
3.4	Рентгенофазовые и электронно-микроскопические исследования фазового состава энерго- и ресурсосберегающих клинкеров	61
3.5	Характеристика химических реакции взаимодействий компонентов смеси в процессе клинкерообразования	68
3.6	Термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе клинкерообразования	71
3.7	Результаты расчетов теплотехнических показателей обжига малоэнергоемких клинкеров	73
3.8	Выводы по главе 3	79
4	ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И	81

	ГИДРАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАЛОЭНЕРГОЕМКИХ ЦЕМЕНТОВ	
4.1	Исследования физико-химических и физико-механических свойств цемента в малых образцах	81
4.2	Изучение процессов гидратации и твердения цемента, полученных по малоэнергоемким технологиям	83
4.3	Дозиметрический контроль портландцемента, полученного по энергосберегающей технологии	85
4.4	Исследования по получению малоэнергоемких цемента из техногенного сырья в лаборатории Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова	86
4.5	Выводы по главе 4	98
5	ИСПЫТАНИЯ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА	100
5.1	Испытания малоэнергоемкой технологии получения сульфатостойкого портландцемента в ТОО «Састобе Технолоджис»	100
5.2	Разработка технологической схемы производства энерго- и ресурсосберегающих портландцементов с использованием отходов угледобычи, тефритобазальта и свинцового шлака	105
5.3	Расчет ожидаемой экономической эффективности производства портландцемента по энерго- и ресурсосберегающей технологии	107
5.3.1	Расчет себестоимости портландцемента до внедрения технологии	107
5.3.2	Расчет ожидаемой экономической эффективности после внедрения энерго- и ресурсосберегающей технологии	109
5.4	Выводы по главе 5	111
6	ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОО «ЗАНГАР-2003-Z» И ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ	112
6.1	Исследования по получению стенового керамического кирпича с использованием отходов угледобычи ленгерских шахт	112
6.2	Влияние составов масс на физико-механические показатели образцов 5х5х5 см	115
6.3	Изучение влияния добавки отходов угледобычи на фазовый состав и микроструктуру стеновой керамики	121
6.4	Опытно-промышленные испытания по получению малоэнергоемкого кирпича с добавками углеотходов	124
6.5	Расчет экономической эффективности производства кирпича по энергосберегающей технологии	126
6.5.1	Расчет себестоимости кирпича до внедрения технологии	126
6.5.2	Расчет экономической эффективности после внедрения	127

	энергосберегающей технологии ЮКУ	
6.6	Выводы по главе 6	129
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	134
	Приложение А Программы расчета составов сырьевых смесей	
	Приложение Б АКТ опытно-промышленных испытаний на базе ТОО «Занғар-2003-Z»	
	Приложение В АКТ внедрения в производство ТОО «Занғар-2003-Z»	
	Приложение Г Протокол дозиметрического контроля	
	Приложение Д Технологический регламент (ТР 0295839) на технологический процесс малоэнергоемкого производства сульфатостойкого и дорожного цемента с использованием в качестве сырья и добавок отходов угледобычи и свинцовых шлаков	
	Приложение Е Термодинамические расчеты в процессе клинкерообразования	

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

- В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
- EN 196-1. Methods of testing cement. Determination of strength
 - EN 196-6. Methods of testing cement. Determination of fineness
 - ГОСТ 310.2-76. Методы определения тонкости помола
 - ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема
 - ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии
 - ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия
 - СТ РК 1272-2004. Радиационная оценка месторождений сырья для производства строительных материалов. Методы оценки
 - ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа
 - ГОСТ 7025-91. Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости
 - ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия
 - ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний
 - ГОСТ 22266-2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия
 - ГОСТ 31108-2016. Цементы общестроительные. Технические условия
 - ГОСТ Р 54194-2010. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации использованы следующие термины с соответствующими определениями:

Неорганические вяжущие вещества (материалы) – это материалы, которые при смешивании с водой образуют пластично-вязкое тесто, которое со временем затвердевает и переходит в камневидное состояние.

Портландцемент – неорганическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе, продукт совместного помола портландцементного клинкера и гипса.

Клинкер – продукт обжига до спекания при температуре 1400-1500°C сырьевых смесей, обеспечивающих синтез высокоосновных силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция.

Отход угледобычи – это шахтные отвальные породы, которые в своем составе имеют горючие материалы.

Известняк – осадочная порода, состоящая в основном из карбоната кальция с примесями глинистого материала, доломита, кремнезема, оксидов железа.

Тефритобазальт – основная эффузивная горная порода нормального ряда, самая распространенная из кайнотипных пород, переходная от тефритов к базальтам.

Свинцовый шлак - мелкий гранулированный материал черного цвета с размером зерен в основном 0,25-3 мм.

Глина – тонкозернистая осадочная порода, состоящая из нескольких глинистых минералов, приобретающая пластичность либо раскисающая при увлажнении.

Лесс – очень тонкозернистые желтоватые песчано-мергелистые отложения, состоящие из мельчайших зерен песка, глины и углекислого кальция с различными примесями.

Минерализатор – вещества, которые при содержании в сырьевой смеси в небольших количествах ускоряют процессы образования различных химических соединений.

Водопоглощение – способность материала поглощать некоторое количество влаги и удерживать ее в своих порах.

Воздушная усадка – уменьшение размеров глиняных образцов, изготовленных из однородного теста нормальной рабочей консистенции в результате высушивания их до постоянной массы.

Огневая усадка – изменение размеров и уменьшение объема глиняных образцов при обжиге.

Полная усадка – сумма воздушной и огневой усадок.

Прочность – свойство материала сопротивляться разрушению под действием напряжений, возникающих под воздействием внешних сил.

Марка – показатель прочности изделий на изгиб и сжатие.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

CaO _{св}	- свободный оксид кальция
C ₃ S	- алит
C ₂ S	- белит
C ₃ A	- трехкальциевый алюминат
C ₄ AF	- четырехкальциевый алюмоферрит
КН	- коэффициент насыщения
n	- силикатный модуль
p	- глиноземный модуль
МПа	- мегапаскаль
к.у.т.	- кг условного топлива
ППП	- потери при прокаливании
ТППТ	- тонкодисперсные продукты переработки терриконигов
СМПТ	- среднефракционные материалы переработки терриконигов
ДТА	- дифференциально-термический анализ
РФА	- рентгенофазовый анализ
РЭМ	- растровый электронный микроскопический анализ
ГПИИР-2	- Государственная программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан - 2
КОКСОН	- Комитет по обеспечению качества в сфере образования и науки
МОН	- Министерство образования и науки
РК	- Республика Казахстан
ГОСТ	- государственный стандарт
СЭМ	- сканирующий энергодисперсионный микроанализ
СФК	- сульфоферритный клинкер
га	- гектар
ИРЛИП	- Испытательная региональная лаборатория инженерного профиля
МЭД	- мощность экспозиционной дозы
РССЗ	- Программа расчета 3-х компонентной сырьевой смеси
ДРОН-3	- Дифрактометр рентгеновский общего назначения
ПЦ	- портландцемент
ШПЦ	- шлакопортландцемент

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена разработке оптимальных составов малоэнергоемких сырьевых смесей для получения портландцементного клинкера с утилизацией техногенного сырья, разработке оптимальной технологии обжига клинкера и получению стеновой керамики по энерго- и ресурсосберегающей технологии.

Актуальность темы. Строительный рынок является перспективной отраслью экономики. По итогам 2019 года производство стройматериалов в Казахстане выросло на 3,1% и достигло 408,8 млрд тенге [1]. Наибольшие объемы выпуска пришлись на Астану, ВКО, Алматинскую и Туркестанскую область. В Туркестанской области работают такие крупные производители сектора, как ТОО «Стандарт Цемент», АО «Шымкентцемент», ТОО «Састобе Технолджис» (производство портландцемента), ТОО "Зерде-Керамика" (производство керамических покрытий и плит), ТОО "Батсу Водоканал" и др. (производство кирпича и черепицы) [2].

Рынок строительных материалов имеет огромный потенциал для дальнейшего развития. Наличие достаточной сырьевой базы имеет все предпосылки для увеличения роста производственных мощностей казахстанских предприятий с целью покрытия основных потребностей внутреннего рынка и снижения импортозависимости. На сегодняшний день, основным драйвером развития данного сектора остается государственная поддержка в виде программы ГПИИР-2 на 2015-2019 гг [3].

В настоящее время в Казахстане идет интенсивное жилищное и гражданское строительство. Благодаря Государственным программам жилищного строительства «Нұрлы жер» [4], программы ипотечного жилищного кредитования «7-20-25» [5] и программы «Молодая семья» растут объемы строительства нового жилья. Увеличение объемов строительства дает импульс развитию цементной промышленности, производству стенового кирпича и товарного бетона [6].

Портландцемент - многотоннажный и энергоемкий продукт. Объемы производства цемента, бетонов и строительных материалов показывают уровень экономического развития и мощь государства [7, 8]. Уровень производства портландцемента в Казахстане постоянно увеличивается. Так, в 2017 году производство цемента составило 9,42 млн т, в 2018 году – 9,91 млн т, в 2019 году составило - 9,99 млн т [9]. Значительно вырос экспортный потенциал цементной индустрии Республики Казахстан. Например, в 2018 году цементные заводы Казахстана экспортировали в соседний Узбекистан более 1,6 млн т цемента и клинкера [10].

Керамические стеновые материалы занимают лидирующие позиции на строительном рынке благодаря своим физико-механическим, теплофизическим свойствам, долговечности, экологичности и архитектурной выразительности. В 2018 году в Казахстане выпуск керамических кирпичей увеличился на 5% и составил 3337,2 тыс м³ [11].

5 октября 2018 году Елбасы, Н.А. Назарбаев в своем Послании к народу Казахстана поручил развивать отечественную экспортноориентированную обрабатывающую экономику, которая должна стать еще одним локомотивом развития страны. Высококачественные продукты глубокой переработки, пользующиеся спросом как на внутреннем, так и на внешнем рынках, обеспечат не только получение высокого дохода предприятиями, но и гарантируют рабочие места, налоговые поступления. Кроме того, в Послании уделено большое внимание развитию альтернативной энергетики, что даст толчок дальнейшему развитию Казахстана [12]. Одними из таких продуктов являются портландцемент и стеновой кирпич. Не менее важным направлением развития химической промышленности является утилизация и переработка техногенных отходов в ценные химические продукты. Поэтому разработка новых составов портландцемента и керамических материалов с применением отходов является актуальной задачей.

Цели и задачи исследования. Цель исследования заключается в разработке энерго- и ресурсосберегающих технологий получения портландцементов и стеновой керамики с использованием отходов угледобычи и техногенных отходов предприятий Южного Казахстана.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- изучение химико-минералогического состава и свойств многотоннажных отходов угледобычи и техногенных материалов;
- разработка составов энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей для получения клинкера;
- исследование возможности использования отходов угледобычи и свинцового шлака в качестве алюмосодержащего и железосодержащего компонента в составе сырьевой смеси для получения клинкера;
- исследование физико-химических процессов клинкерообразования в разработанных малоэнергоёмких ресурсосберегающих составах сырьевых смесей;
- исследование термодинамической вероятности реакций, протекающих в процессе клинкерообразования;
- определение влияния модульных характеристик сырьевых шихт на химико-минералогический состав клинкеров, процессы спекания, усвоение CaO, удельный расход топлива при обжиге;
- исследование влияния добавок отходов угледобычи на процесс обжига стеновой керамики, физико-механические свойства изделий и удельный расход топлива при обжиге изделий;
- исследование процессов гидратации и твердения цементов, полученных из энерго-, ресурсосберегающих составов сырьевых шихт;
- апробация энергосберегающей технологии получения стеновой керамики с использованием углеотходов в промышленных условиях ТОО «Занғар-2003-Z».

Объект исследования. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения портландцемента и стеновой керамики.

Предмет исследования. Составы сырьевых шихт для энерго- и ресурсосберегающих технологий производства портландцементного клинкера и цемента, стеновой керамики, высокотемпературные процессы клинкерообразования в малоэнергоёмких шихтах, процессы спекания керамического кирпича, процессы гидратации и твердения малоэнергоёмких цементов, полученных с использованием различного техногенного сырья.

Научная новизна исследования.

- Разработаны новые составы малоэнергоёмких ресурсосберегающих сырьевых шихт для получения портландцементного клинкера с комплексным использованием отходов угледобычи, тефритобазальта и свинцового шлака.

- Впервые установлены закономерности совокупного влияния техногенных продуктов на процессы клинкерообразования, фазовый состав клинкеров и удельный расход тепла при обжиге;

- Показано, что в разработанных малоэнергоёмких сырьевых шихтах количество жидкой фазы составляет 28-32 %, коэффициент прилипания к футеровке составляет 3,11-3,24. Это позволит стабилизировать работу печи, повысить ее производительность, снизить удельный расход топлива на 15-18 %, повысить стойкость футеровки;

- Установлено, что уголь содержащийся в терриконах в количестве 15-24%, позволит улучшить энергоэффективность обжига клинкера и кирпича. Удельный расход условного топлива на 1 т клинкера снижается с 218,8 к.у.т. до 160-170 к.у.т., на 1000 шт. усл. кирпича понижается с 120,1 к.у.т до 78,3 к.у.т. (к.у.т. - кг условного топлива)

- Оптимизированы составы шихты и условия получения керамического кирпича из отходов угледобычи;

- Установлены закономерности влияния терриконов на процесс обжига и свойства керамического кирпича, на энергоэффективность технологии производства кирпича.

Теоретическая значимость. Предложен новый подход к оптимизации технологии получения портландцемента и стеновой керамики по малоэнергоёмким технологиям с использованием многотоннажного техногенного сырья: отходов угледобычи, тефритобазальтов и свинцовых шлаков. Разработаны оптимальные составы сырьевых смесей и шихт для обжига клинкера и кирпича. Установлены зависимости процессов обжига клинкеров от модульных характеристик и вида используемых отходов. Показаны возможности энергосбережения и снижения загрязнения окружающей среды при утилизации различного техногенного сырья. Изучено влияние отходов угледобычи, тефритобазальтов и свинцовых шлаков на процессы клинкерообразования.

Практическая значимость исследований.

- снижение температуры обжига клинкеров до 1300-1350 °С, т.е. на 100-150 °С ниже, чем в традиционной, пониженная температура обжига клинкерообразования позволит снизить затраты тепла для получения портландцементного клинкера;

- снижение расхода натурального топлива на обжиг клинкера на 19 %, повышение производительности печей на 15 %;
- улучшение процессов клинкерообразования за счет введения 3,4-5,0 % свинцового шлака и 9,1-9,7 % тефритобазальта;
- увеличение прочности полученных цементов из нетрадиционного и техногенного сырья на 1-4 МПа;
- снижение удельного расхода угля на обжиг кирпича на 34 % или 114,2 кг на 1000 шт усл кирпича;
- снижение средней плотности кирпича до 1743 кг/м³, улучшение теплоизоляционных свойств, снижение теплопроводности до 0,46 Вт/(м·°С);
- снижение себестоимости цемента и кирпича за счет уменьшения затрат на топливо;
- решение эколого–экономических проблем региона по утилизации многотоннажных отходов производства, экономия традиционных сырьевых материалов, снижение энергоемкости за счет использования в производстве нетрадиционного природного сырья, свинцовых шлаков;
- разработана энерго- и ресурсосберегающая технология портландцемента и стеновой керамики за счет использования компонентов терриконов из отходов угледобычи, свинцовых шлаков и нетрадиционного сырья для цементной индустрии – тефритобазальта;

Связь с планом основных научных работ. Диссертационная работа выполнялась в рамках программы государственного грантового финансирования №4218/ГФ4 по теме № 203-18 от 03.03.2017 г. «Исследование низкотемпературных процессов клинкерообразования в сырьевых смесях из нетрадиционного сырья и отходов промышленности с целью создания ресурсосберегающей технологии специальных сульфатостойких и дорожных цементов».

Основные положения, выносимые на защиту:

- составы малоэнергоемких ресурсосберегающих сырьевых шихт для получения портландцементного клинкера на основе многотоннажного техногенного и нетрадиционного сырья;
- возможность и эффективность использования техногенного сырья и вулканической породы в качестве алюмосиликатного компонента и корректирующей добавки в сырьевых смесях для получения портландцементного клинкера;
- закономерности совокупного влияния свинцовых шлаков, отходов угледобычи и магматических пород на процессы клинкерообразования, фазовый состав клинкеров и удельный расход топлива при обжиге клинкера;
- термодинамический анализ процессов клинкерообразования;
- возможности улучшения таких базовых показателей процессов обжига клинкера, как содержание жидкой фазы, индекс обжигаемости, тепловой калометрический модуль, коэффициент спекания, тепловой эффект клинкерообразования, коэффициент прилипания к футеровке и др.;

- закономерности влияния ввода добавки терриконов на процессы обжига и свойства керамического кирпича, на энергоэффективность технологии производства стеновой керамики;

- возможности улучшения основных характеристик кирпича - средняя плотность, пустотность, теплоизоляционные свойства, теплопроводность.

Апробация результатов работы.

Результаты диссертационной работы докладывались на республиканских и зарубежных международных научных конференциях:

- V International scientific practical conference «Industrial Technologies and Engineering». –Shymkent. - 2018. -P.180-186.

- XII Международная научная конференция «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». Фонд первого Президента Республики Казахстан - Елбасы, Совет Молодых Ученых. – Алматы. - 2018. Ч.1. - С.54-57.

- XIII Международная научная конференция молодых ученых «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». - Тараз. - 2019. - С.55-57.

- Международная научно-практическая конференция, посвященная 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова «Наукоемкие технологии и инновации» (XXIII научные чтения). – Белгород. - 2019. Ч.1. - С. 153-159.

- Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород. - 2019. – С. 2440-2448.

- XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия». – Москва. - 2019.- С.943.

- XV International scientific and practical conference «Fundamental and applied science-2019». - Sheffield. – 2019. Vol.12. - P.42-46.

- журнал Цемент и его применение. - Санкт-Петербург. - 2018. №1. - С.170-174.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 работ, из них 2 работы в журналах, входящих в международный информационный ресурс Scopus, а также 4 статьи в научных изданиях, рекомендуемых КОКСОН МОН РК и 7 докладов и тезисов докладов в трудах международных и зарубежных научных конференций. Получено 2 патента на полезную модель РК и 1 Евразийский патент:

1 Таймасов Б.Т., Садуакасов Т.М., Альжанова А.А., Даулетияров М.С., Жаникулов Н.Н., Абеков К.О., Хашимов А.Н., Сейтбекова Б.М. Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера. Патент на полезную модель РК №2610 от 12.02.2018. бюл. №6.

2 Жаникулов Н.Н., Таймасов Б.Т., Джанмулдаева Ж.К., Айтуреев М.Ж., Масатбаев А.Т. Сырьевая смесь для изготовления керамического кирпича. Патент на полезную модель РК №4121 от 16.01.2019.

3 Таймасов Б.Т., Худякова Т.М., Садуакасов Т.М., Даулетияров М.С., Жаникулов Н.Н., Абеков К.О., Серикбаева А.Т., Сабет Ж.К. Сырьевая смесь

для получения портландцементного клинкера. Евразийский патент №033588 от 07.11.2019.

Личный вклад автора. Автором проведен анализ литературы по теме диссертации, проведены исследования исходных сырьевых материалов и техногенного сырья, выполнены экспериментальные работы. Кроме того, прямой вклад диссертанта заключается в разработке малоэнергоемких ресурсосберегающих составов сырьевых шихт для получения цементного клинкера и кирпича, выполнении физико-химических и физико-механических исследований, проведении обжига клинкеров и кирпича, проведении производственных испытаний разработанной технологии на производстве в ТОО «Састобе Технолоджис» и ТОО «Занғар-2003-Z», обработке полученных данных, обобщении выводов.

В процессе проведения производственных испытаний в ТОО «Састобе Технолоджис» и ТОО «Занғар-2003-Z» автор проводил отбор проб сырьевых материалов и готовой продукции, в заводских лабораториях выполнял химический анализ сырья, клинкера и цемента, определял показатели шлама, клинкера, кирпича (усадку и др.), параметры работы печей, удельный расход сырья, выход продукции и т.д., соответствие качества цемента и кирпича требованиям ГОСТов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 38 таблиц, 45 рисунков. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников из 143 наименований и 9 приложений.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И СТЕНОВОЙ КЕРАМИКИ

1.1 Пути использования техногенных продуктов в качестве сырьевых компонентов в производстве портландцементов

Неорганические вяжущие вещества (материалы) - это материалы, которые при смешивании с водой образуют пластично-вязкое тесто, которое со временем затвердевает и переходит в камневидное состояние. По химическому составу и в зависимости от условий твердения неорганические вяжущие материалы подразделяются на несколько групп. Важнейшим и широко применяемым неорганическим вяжущим является портландцемент и его разновидности [13].

Портландцемент – неорганическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе, продукт совместного помола портландцементного клинкера и гипса. Портландцемент стратегический, многотоннажный и энергоемкий продукт. Для получения портландцемента сначала необходимо обжигать сырьевую шихту при 1450°C, получить полуфабрикат - так называемый цементный клинкер.

Клинкер - продукт обжига до спекания при температуре 1400-1500°C сырьевых смесей, обеспечивающих в основном синтез высокоосновных силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция [14, 15].

Технология производства портландцемента складывается из процессов добычи, дробления и помола сырья, приготовления и корректировки шлама или муки, обжига шихты при 1450 °C и получения клинкера, совместного помола клинкера с 4-5 % гипса [15].

Для производства портландцементного клинкера предлагается использовать многотоннажные техногенные отходы металлургической и химической промышленности, а также магматические горные породы и различные минерализаторы процесса обжига клинкера. Многие отходы по своему составу и свойствам близки к природному сырью, однако значительно дешевле, чем добыча природного [15].

В настоящее время утилизация техногенных отходов одна из значимых проблем современного мира. В развитых странах в производстве портландцемента утилизируется значительное количество техногенных материалов, так как производство цемента является многотоннажным. Учеными разработаны эффективные пути использования техногенных отходов в качестве сырья, минеральных и топливозамещающих добавок. Некоторые техногенные продукты уже подвергались тепловой обработке в процессе производства основной продукции, и отдельные из них содержат в составе ряд клинкерных минералов [16].

Техногенные отходы в качестве альтернативного сырья вместо природных ископаемых материалов используются уже давно. Промышленные отходы, такие как карбидный шлам, красный шлам могут применяться в

качестве карбонатного сырья, хвосты кварцевого песчаника, формовочный песок могут использоваться в качестве алюмосиликатного сырья. Зола-унос, угольная порода (отход угледобычи) – как сырье для корректировки содержания оксида алюминия, железный шлак, фракции пирита и отходы производства серной кислоты в качестве ферритного сырья. Фосфогипс и десульфуризованный гипс могут заменять природный гипс в качестве регулятора сроков схватывания цемента [17].

Однако в научной литературе нет сведений по комплексному применению свинцовых шлаков, отходов угледобычи и тефритобазальтов в цементной промышленности.

Хатем М. Эль-Десоки и др. [18] рассматривали возможность применения вулканических пород месторождения Аль-Хемма-Ресан Иктейфа северного Синая в качестве сырья для производства портландцементного клинкера. Указанный материал является базальтовой породой. Базальт состоит в основном из плагиоклаза, оливина и пироксена. Проведено исследование влияния базальтовых пород на физические свойства портландцемента. Приготовлено 13 различных составов сырьевых смесей с содержанием базальтов в количестве 6,8-22,94%. Образцы сырьевых смесей прессовали и обжигали при 1450°C в течение 2 часов в муфельной печи. Из полученных клинкеров определяли CaO свободный. По результатам химического анализа содержание CaO_{св} в клинкерах составляет 0,54-1,67%. Все образцы, полученные при 1450°C, имеют структуру типичного клинкера. Минеральные фазы клинкеров имеют хорошую кристаллизацию, рентгенофазовый анализ не показал никаких-либо признаков образования новых неизвестных фаз. Размеры кристаллов алита составляют от 25 до 60 мкм. Из полученных клинкеров с добавлением 5% гипса измельчали цемент. Конечные продукты были проверены на прочность на сжатие, сроки схватывания в соответствии с европейским стандартом (EN 196). По результатам физико-механических испытаний прочность цементных образцов из базальтовых пород через 28 сут при сжатии составляла 48,7-49,3 МПа. Сроки схватывания цементов наступают через 120-150 мин, конец через 5,5 часа. Таким образом, из экспериментальных данных видно, что базальтовую породу можно применять для частичной или полной замены глинистых пород при производстве портландцементного клинкера.

Уфимцев В.М. и др. [19] рассмотрели проблемы использования техногенного сырья в производстве цемента. Исследователями была разработана и предложена расширенная классификация и терминология попутного техногенного сырья для производства вяжущих. Установлены приоритетные направления по замене природного сырья техногенным и указаны связанные с этим проблемы. Учеными был разработан и предложен оптимальный вариант концепции природопользования в Российской Федерации, указана необходимость ускоренного развития в стране рынка техногенного сырья, предложен вариант количественной оценки энергоэффективности замены природного сырья техногенным.

Пулатов З.П. и др. [20] рассмотрели способ применения изверженных вулканических горных пород Узбекистана (диабаз-порфириты, диабаз-спилиты и туфоалевролиты) в качестве сырьевых материалов в производстве цемента. Химический и минералогический состав этих пород одинаков с составом алюмосиликатного компонента при производстве клинкера. Использование вулканических горных пород в производстве клинкера понижает температуру спекания сырьевой смеси на 60-100°C, а активность клинкера возросла на 7,5 МПа (с 43,0 до 50,5 МПа). Испытания, проведенные в ОАО «Кизилкумцемент» и ОАО «Кувасайцемент» показали эффективность технологии в плане снижения температуры обжига, ускорения процесса клинкерообразования, экономии теплотрат на 10% и повышения производительности вращающихся печей.

Сабиржанов А.А. и др. [21] провели исследования по разработке технологии производства клинкера с использованием вулканических горных пород - диабаз-порфиритов. Установлено, что диабаз-порфирит можно использовать в качестве алюмосиликатного компонента и взамен железосодержащей добавки. Диабаз – порфирит имеет температуру плавления 1150-1190°C, а железосодержащие добавки 1380-1450°C.

Исследованы процессы обжига двухкомпонентной сырьевой смеси известняк Шавазсайского месторождения и диабаз-порфирит Карахтайского проявления (известняк – 80,35% и диабаз-порфирит – 19,65%) с $KH=0,92$ и модульные характеристики $n=2,46$; $p=1,25$ в интервале 1100-1450°C с 30 мин выдержкой. По результатам обжига установлено, что процесс клинкерообразования и полного усвоения свободного кальция в сырьевых смесях заканчивается при 1420°C и клинкера не содержат свободного оксида кальция. Это указывает о полной завершенности процесса клинкерообразования.

В ОАО «Ахангаранцемент» проведены опытно-промышленные испытания по производству клинкера с использованием диабаз-порфирита в качестве алюмосиликатного и железосодержащего компонента. По результатам опытно-промышленных испытаний производительность печи увеличилась с 52 до 60 т/ч. Удельный расход топлива, который составлял 224-242 кг условного топлива на 1 т клинкера, понизился, также снизилась влажность шлама на 2-4 %. Минералогический состав полученного клинкера составил, %: C_3S – 61,57; C_2S – 14,67; C_3A – 6,19; C_4AF – 11,70. Был получен плотный, хорошо спеченный, качественный клинкер, масса 1 л клинкера составила 1560-1630 г/л. Установлено, что использование изверженных горных пород диабаз-порфирита увеличивает физико-механические показатели цемента. Опытные цементы из опытных клинкеров имели прочность при изгибе 5,7-6,5 МПа, при сжатии 43,4-47,9 МПа, что превышает прочность цементов марки 400 [21].

В Узбекистане накоплено более миллиарда тонн горных пород и техногенных отходов, которые можно использовать в качестве сырья в производстве силикатных и строительных материалов. По этим вопросам проведен обширный анализ и проф. Ариповой М.М. [22] установлена возможность комплексного использования техногенных отходов в производстве портландцемента и керамических стеновых материалов. По

оценкам 67% вскрышных пород пригодны для производства строительных материалов из них 30% на щебень, 24% на цемент, 16% на керамические изделия. При переработке отходов пополняется минерально-сырьевая база, решаются экологические проблемы региона, происходит сбережение минеральных ресурсов страны.

Малагон Б. и др. [23] изучили отходы угледобычи для производства клинкера. Установили что, отходы угледобычи являются источником значительного загрязнения окружающей среды, что создает проблему для охраны природы. В химическом составе отходов угледобычи содержатся SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 в таких процентах, что его можно использовать при производстве портландцементного клинкера. Использование отходов угледобычи при производстве клинкера в качестве сырья и топлива может привести к потенциальной экономии энергии. На севере Испании расположено шесть отвалов угольных шахт. Из этих отвалов в разных местах были отобраны пробы для исследований. Разработаны различные составы сырьевой муки с помощью программного обеспечения, оптимизирующего коэффициент насыщения и обеспечивающего оптимальные параметры сырьевой муки. После обжига все клинкеры с отходами угледобычи были хорошо спечены, размолоты с гипсом и испытаны для определения сроков схватывания и прочности на сжатие. Результаты физико-механических испытаний показывают, что механические характеристики цементов соответствовали европейским требованиям для цемента типа СЕМ.

Мануйлов В.Е. [24] изучил возможности подачи углеотходов и медеплавильного шлака в сырьевой шлам. Использование углеотходов в составе сырьевой смеси позволило повысить производительность сырьевой мельницы с 68 до 73 т/ч и снизить расход электроэнергии. В ОАО «Искитимцемент» проведены испытания во вращающейся печи размером 4,5/5х170 м в течение 48 и 53 часов. По результатам испытаний подтверждено снижение удельного расхода форсуночного условного топлива с 204 до 172 кг/т клинкера. Клинкер отличался лучшей гранулометрией и размалываемостью. Повысилась производительность цементной мельницы на 1,3 т/ч, расход электроэнергии снизился на 2 кВт·ч/т. Активность клинкера составила 51,3 МПа. Использование медеплавильного шлака позволило снизить удельный расход условного топлива с 217,9 до 209,4 кг/т клинкера и повысило производительность печи на 1,1 т/ч. Присутствие каталитических элементов (Ti, Ni, Cu, Zn, Mn, Cr) в шлаке обеспечило повышение активности клинкера с 52,4 до 54,3 МПа [24].

Авторы изобретения US 6764544B2 [25] предложили способ производства цементного клинкера с применением угольных отходов с высоким содержанием кальция в качестве источника сырья. Содержание кальция в угольном отходе составляет от 20 до 40%, также содержится значительное количество оксида кремния, алюминия и железа. Разработаны три состава сырьевых смесей для обжига клинкера с применением углеотходов. Разработаны способы подачи углеотходов. Отход подается с холодного конца

печи для частичной замены карбоната кальция. В результате уменьшаются выбросы углекислого газа в атмосферу, качество клинкера не ухудшается ($C_3S=63\%$; $C_2S=14,5\%$; $C_3A=8,8\%$; $C_4AF=8,22\%$), утилизируется угольный отход, увеличивается производительность обжиговой печи [25].

Маруя Эйджи и Масааки Нагаи [26] предложили способ получения низкотемпературно обожженного цементного клинкера. Для получения клинкера использовали 8–20% углеотхода и другие компоненты такие как известняк, кварцевый песок. Сырьевая шихта приготовлена со следующими модульными характеристиками: $n=2,6$; $p=1,84$. Обжиг сырьевой шихты проводили при 1300°C , выдержка при максимальной температура составляла 30 мин. Средний размер кусков углеотходов составляет 32 мкм. По результатам обжига содержание CaO свободной в клинкерах составляло 1%. Качество клинкера стабильное, химико-минерологический состав соответствует требованиям ГОСТ. Установлено, что цементный клинкер, полученный по данной технологии, является менее энергоемким, технология осуществляется при меньших выбросах CO_2 .

Заид П. и др. [27] проводили исследование по изучению влияния цинка на фазовый состав клинкера и свойства цемента. При проведении исследований в Краковском филиале Института керамики и строительных материалов в полупромышленной вращающейся печи была выпущена серия клинкеров с различным содержанием цинка. По результатам исследований показано, что при содержании до 1,2% цинка в клинкере свойства цемента не ухудшаются. Высокое содержание цинка (2,13%) приводит к изменению свойств цемента из-за образования в клинкере ZnO , которые вызывают замедление сроков схватывания и тормозят гидратацию алита. Содержание цинка в твердых растворах на основе клинкерных фаз составляет: в алите – 0,90%, в белите – 0,16%, в C_3A – 0,28%, в браунмиллерите -1,52%. Содержание цинка в печных газах в 6 раз превышает его суммарное количество, чем на входе в печь, а в выходящем из нее клинкере остается 96% цинка.

Бошенек А. и др. [28] проводили исследование проб клинкера, произведенного на цементном заводе Гораздзе (Польша). В промышленных условиях синтезировали клинкер, который содержит 0,61% цинка. Клинкера исследованы методом СЭМ энергодисперсионным микроанализом. По результатам исследований в цинксодержащем клинкере обнаружены две фазы алюмоцинката кальция - $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ca}_6\text{Zn}_{2,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_4\text{O}_{15}$. Кроме того, обнаружена фаза $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ в мизерном количестве. Содержание алюмоцинката кальция составляло 0,6%. По данным исследований при содержании цинка в клинкере, равном 0,05%, массовая доля цинксодержащих фаз составит порядка 0,03%.

Гинейс Н. и др. [29] определили пороговые пределы для нескольких микроэлементов Cu , Ni , Sn или Zn при введении в стандартный портландцементный клинкер. Эти пороговые пределы были исследованы в лабораторных синтезированных клинкерах с помощью рентгеновской и сканирующей электронной микроскопии. По минералогическому составу

синтезированный клинкер был близок к стандартному портландцементному клинкеру ($C_3S=65\%$; $C_2S=18\%$; $C_3A=8\%$; $C_4AF=8\%$). Пороговые пределы для Cu, Ni, Zn и Sn достаточно высоки в клинкере и были соответственно равны 0,35; 0,5; 0,7 и 1% масс. Установлено, что элементы имели различное поведение: Ni был связан с Mg в виде оксида магния и никеля ($MgNiO_2$), а Sn рагировал с известью с образованием станната кальция (Ca_2SnO_4). Cu изменил процесс кристаллизации и повлиял на образование C_3S . Высокое содержание Cu в клинкере привело к разложению C_3S на C_2S . Zn повлиял на образование C_3A . $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ был сформирован, в то время как было обнаружено огромное снижение содержания C_3A . Реакционная способность цементов, изготовленных с использованием клинкеров в пороговых пределах, сопровождалась калориметрией и измерениями прочности на сжатие цементной пасты. Результаты исследований показали, что легированные цементы были по крайней мере такими же реакционно способными, как и эталонный цемент.

Авторы патента CN1789194A [30] предложили способ использования медных, свинцовых и цинковых хвостов во вращающейся печи при сухом способе производства цемента. При приготовлении составов сырьевых смесей состоящих из известняка (83-91%), хвостов медно-свинцово-цинкового рудника (1-8%), железной руды (1-2%) и кварцевого песка (3-8%), материалы совместно измельчали и приготовленную сырьевую шихту обжигали при температуре 1400-1450°C до образования цементного клинкера. Технологический процесс производства цемента путем регулирования состава сырьевых компонент и добавления медно-свинцово-цинковых хвостов добычи экономит энергию. Плавление медно-свинцово-цинковых хвостов происходит при температуре 1100°C, что обусловлено содержанием каталитических элементов Zn, Pb. Эти элементы вступают в реакции в качестве минерализатора в процессе клинкерообразования. В то же время можно сэкономить потребление энергии и повысить производительность вращающейся печи от 10 до 20% при одновременном улучшении качества цемента. Например, в Компании Zhaoshan Nova Group Cement Co., Ltd. в Хунани, проектная мощность печи было 2500 т/день. При использовании медно-свинцово-цинковых хвостов производство клинкера увеличилось на 10 % и достигло 2880 т/день. Экономия стандартного угля при производстве цемента составила 11,4 тонны.

Ракель Перес-Браво и др. [31] изучили влияние оксида цинка на процесс клинкерообразования. Клинкера с добавлением 1 % оксида цинка обжигали при температуре 1300°C. По результатам химического анализа содержание свободного оксида кальция в клинкере составляет 0,5 %. Было доказано, что максимальное количество C_3S образовалось при 1300°C, аморфного содержания C_4A_3S (йелимит) не разложился и оксид цинка преимущественно находится в C_3S . Йелимит (C_4A_3S) начинается разлагаться при 1300-1350°C.

Добавление незначительного количеств оксида цинка в сырье способствовало преодолению этого ограничения. Добавление оксида цинка снижает температуру плавления локального расплава и способствует образованию жидкой фазы в процессе прокаливания. Химическая реакция между

C_2S и CaO ускорялась с увеличением количества жидкой фазы. Были изучены системы $CaO-ZnO-Al_2O_3$ и $CaO-ZnO-Fe_2O_3$ и установлены их фазовые зависимости. В системе С-Z-A были охарактеризованы две неизвестные до сих пор фазы, $Ca_3ZnAl_4O_{10}$ (C_3ZA_2) и $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ ($C_6Z_3A_2$): их рентгенограммы были получены и проиндексированы. Никаких новых фаз в системе С-Z-F обнаружено не было. Фазовое сосуществование было установлено в обеих системах. $C_6Z_3A_2$ представляет особый интерес для клинкера, поскольку он сосуществует с жидкой фазой алита, белита и клинкера. Это подтверждается как лабораторными экспериментами, так и его идентификацией на серых клинкерах, изготовленных из сырьевой муки, легированной 1% оксида цинка [31].

Эль-Алфи Е.А. и др. [32] исследовали возможность получения портландцемента по малоэнергоёмким технологиям. Для этого было приготовлено 4 состава сырьевых смесей с добавлением 0; 0,5; 1,0 и 1,5% оксида цинка. Из гомогенизированных смесей формовали таблетки и обжигали при 1250, 1275, 1300 и 1325°C в течение двух часов. Полученные клинкера подвергались анализу на содержание свободного оксида кальция. По результатам химического анализа установлено, что процессы клинкерообразования в присутствии 0,5-1,5% оксида цинка завершаются при 1300°C. С увеличением содержания оксида цинка резко уменьшается содержание свободной извести. При температуре обжига 1300°C без добавления оксида цинка содержание $CaO_{св}$ составляет 3,2%, а при добавлении 1,5% оксида цинка содержание $CaO_{св}$ составляет 0,4%. Приготовленный клинкер измельчали с 5% гипса и определены начальное и конечное время схватывания цементных паст. Установлено, что с увеличением содержания воды и ZnO сокращается начальное и конечное время схватывания. Прочность на сжатие затвердевших цементных паст определено через 3, 7, 28 и 90 суток. По результатам физико-механических испытаний, цемент с добавлением 1,5% оксида цинка показал высокую прочность. Через 90 суток твердения прочность составляет 800 кг/см². Таким образом, оксид цинка является минерализатором при обжиге портландцементного клинкера, увеличение содержания ZnO в составе шихты уменьшает содержание свободной извести. Цементы, полученные с добавлением ZnO , имеют хорошие гидравлические свойства, по сравнению с цементами без минерализатора. Установлено, что ZnO играет важную роль в формировании алитовых фаз.

Морозова И.А. и Классен В.К. [33] исследовали сталеплавильные шлаки для производства высококачественных цементов. Для определения эффективности использования сталеплавильного шлака рассмотрели несколько вариантов при подаче его с холодного конца печи совместно с сырьевым шлаком. Проводили опытно-промышленные испытания на цементном заводе ЗАО «Осколцемент» во вращающейся печи размером 5x185 м. По результатам испытаний, при подаче 12,5 и 19,2% сталеплавильного шлака удельный расход условного топлива снизился с 212 до 190 и 169 кг/т клинкера, экономия топлива составила 22 и 44 кг/т соответственно. Кроме того, произошло снижение выбросов CO_2 в атмосферу на 9,3 и 19,5% соответственно.

Результаты исследований были внедрены на ЗАО «Осколцемент» для выпуска дорожного и аэродромного цемента. Клинкер получали обжигом сырьевой смеси при 1350°C, что обеспечивает до 30% экономии топлива и увеличивает производительность печи на 5 т/ч.

Мандрикова О.С. и др. [34] синтезировали сульфоферритный клинкер (СФК) на основе техногенного сырья. Для получения сульфоферритного клинкера использовали мел, ферритный и сульфатный отходы феррованадиевого производства. Обжиг клинкера производили при температуре 1300°C без изотермической выдержки. По результатам РФА установлено, что клинкеры имеют различный фазовый состав при одинаковом расчете. СФК на основе чистых компонентов был представлен сульфоферритом кальция и белитом, а также достаточном количестве неусвоившегося ангидрита. СФК на основе техногенных материалов был представлен фазой кубической сингонии. Ангидрит образовался в клинкере в значительно меньшем количестве. Определены прочностные характеристики цементов, полученных на основе сульфоферритного клинкера. Установлено, что сульфоферритный цементный камень в начальные сроки твердения имел прочность при изгибе и сжатии ниже, чем у рядового цемента, на 16,5 и 17,5%. Однако, к 28-ми суткам твердения цементный камень на основе СФК достигал прочности рядового цементного камня.

Куликов Б.П. и др. [35] разработали технологию применения побочного техногенного фторуглеродсодержащего продукта (боя электродного) в производстве портландцементного клинкера. Проводили исследование по применению боя электродного в качестве минерализатора. Согласно результатам исследований температура спекания снижается на 50°C, усваивается малоактивный крупнозернистый кварц, формируется однородная мелкокристаллическая структура клинкера, обладающего повышенной пористостью и лучшей размалываемостью, повышается производительность вращающейся печи на 3-4%, снижается удельный расход топлива при обжиге клинкера на 2-3%. При увеличении дозировки электродного боя до 3-4% с максимальным использованием тепла выгорающего углерода и минерализующего эффекта фтора, экономия топлива при мокром способе производства цемента может составить 35-45 кг кут/т клинкера (18-24%).

Таким образом, разработка энерго- и ресурсосберегающих технологий производства портландцементов путем использования различного техногенного сырья и отходов угледобычи является актуальной проблемой.

1.2 Использование отходов угледобычи в производстве стеновой керамики

В Казахстане в последнее время уделяется большое внимание технологии производства стеновой керамики по энерго- и ресурсосберегающим технологиям. Внедрение в технологический процесс техногенного сырья снижает энергетические затраты. Утилизация таких отходов является актуальной задачей [36]. Использование высокопластичной тугоплавкой глины

для производства стенового керамического кирпича удорожает себестоимость изделий. Использование отходов угледобычи позволяет снизить удельный расход топлива на 20-25%. Отходы угледобычи применяют в качестве поризующих и отошающих добавок, которые вводятся в сырьевую шихту в количестве 5-60%. В отходах содержание выгорающей части составляет 20-22%, они отличаются большим содержанием летучих соединений, а также способствуют снижению температуры обжига изделий [36].

Аеслина А.К. и Нур А.С. [37] выполнили аналитический обзор по переработке отходов угледобычи в производстве кирпича. Возможности использования отходов угледобычи в качестве сырья изучали Донди М., Болдырев А., Калигарис М., Михайлов Ю., Полач П., Капустин С., Андраде Р. и др. По результатам научных работ предлагается использовать отходы угледобычи в составе сырьевой шихты в количестве от 20 до 40%, и даже до 60%. Исследованные отходы угледобычи состояли из неорганических компонентов, в основном глинистых минералов и кварца. Добавление отходов улучшало процесс сушки и механическую прочность кирпича-сырца. Значение пористости также увеличивается в обожженных продуктах, а усадка зависит от характера добавляемых отходов. Утилизация угольных отходов продемонстрировала положительный вклад на стоимость продукта и качество изделия. Высокая теплотворная способность отходов переработки угля позволила значительно снизить расход топлива.

В последние годы существенно повысился интерес к отходам угледобычи. При утилизации углеотходов получают материалы с постоянными свойствами и пониженной себестоимостью. При производстве стеновой керамики отход угледобычи сокращает затраты на обжиг, утилизируются отходы, возможно получение облегченных изделий с хорошими физико-механическими показателями [38].

Котляр В.Д. и Явруян Х.С. [38] исследовали среднефракционные материалы переработки терриконигов (СМПТ) для производства изделий стеновой керамики. Определяли зерновой состав терриконигов. По зерновому составу терриконики выполняют роль отошающего компонента при пластическом формировании керамических масс. Исследования показали, что в составе СМПТ содержится от 5-10 до 35-40% угольной составляющей. Содержание угля во фракциях более 0,63 мм среднее. По содержанию угольной составляющей среднефракционные материалы переработки терриконигов разделены три группы с целью приготовления сырьевых масс для производства стеновой керамики. В первой группе количество угля до 10%, они используются как сырье с добавкой 10-20% пластичного компонента. Во второй группе количество угля до 10-25%, они входят в состав сырьевой шихты от 30% до 80%. В третьей группе количество угля более 25 %, они являются низкокачественным топливом, их содержание в составе шихты не должно превышать 20-30%. Результаты исследований показали эффективность переработки терриконигов при производстве изделий стеновой керамики.

Исследования показали, что химическо-минерологический состав отходов не соответствуют требованиям к сырью, однако в результате вторичного обогащения углеотходов создается возможность использования отходов в качестве сырья. Были определены пластичность тонкоизмельченных углеотходов (класс – 300 мкм) по методу Пфедеркорна. Проведенные исследования показали необходимость реконструкции кирпичного завода, а также изменения процесса массоподготовки для выпуска высококачественного лицевого кирпича марки М150-200. Результаты опытно-промышленных испытаний обогащения шихты из углеотходов и формирования матричной структуры керамики дало возможность самообеспечения реконструируемого кирпичного завода теплоэнергоресурсами [39].

Столбоушкин А.Ю. и др. [40] разработали технологическую схему производства кирпича полусухим прессованием из 100% отходов углеобогащения. Для этого построили цех отбора отходов углеобогащения крупностью более 13 мм, влажностью 13% и содержанием углерода 4-6,5%. Отход измельчался в мельнице и высушивался до 4 % влажности, потом поступал в двухвальный смеситель СМ-1238 для получения однородной массы. Прессование кирпича-сырца осуществлялось на прессах СМ-1085Б. Сушка производилась при 100-120°C, а обжиг в 129 м туннельной печи. Продолжительность термической обработки составляла 56 ч для полного выгорания углерода. Разработанная технология обеспечивала выпуск лицевого кирпича марки М150.

Столбоушкиным А.Ю. и др. [41] также установлена возможность использования тонкодисперсных продуктов переработки террикоников (ТППТ) для получения стеновой керамики. В составе ТППТ содержится 20-25% угольной составляющей. ТППТ являются готовой шихтой для производства кирпича. Влажность формовочной шихты составляет 18-20%, пластичность в интервале 9-12 единиц, воздушная усадка составляет 3,5-4,5%. Температура обжига материалов начинается от 900°C до 1050°C. С повышением температуры обжига от 900°C до 1050°C плотность изделий возрастает от 1190 кг/м³ до 1480 кг/м³. Прочность образцов при сжатии при температуре 900°C составляет 10,5 МПа, с повышением температуры обжига до 1050 °C она возрастает до 18,9 МПа. Проведенные исследования показали, что на основе тонкодисперсных продуктов переработки террикоников вполне возможно получить качественную стеновую керамику, а себестоимость кирпича составляет снижается и составляет 2,5-3 руб.

Явруян Х.С. и др. [42] исследовали тонкодисперсные продукты углеобогащения для получения керамического кирпича. Установлено, что тонкодисперсные продукты углеобогащения являются готовой шихтой для производства кирпича. Кирпич изготавливают прессованием при нормальной формовочной влажности около 8-10% с пониженной себестоимостью способом компрессионного формования изделий. Оптимальный интервал давления прессования составляет от 15 до 20 МПа. Обожженные изделия имеют низкую плотность 1200-1400 кг/м³, прочность при сжатии изменяется от 6 до 17 МПа.

Исследования показали, что с использованием тонкодисперсных продуктов углеобогащения способом компрессионного формования можно получить высокоэффективные стеновые изделия с пониженной себестоимостью.

Танг Ван Лам, Булгаков Б.И. и др. [43] изучили возможность использования отходов угледобычи угольного разреза провинции Куанг Нинь во Вьетнаме для производства стенового керамического кирпича. По вещественному и минеральному составу отходов углеобогащения, а также влажности можно определить выбор способа производства кирпича. По результатам экспериментов керамический кирпич получен способом полусухого прессования. В сырьевую шихту на основе глинодержащих отходов углеобогащения добавлено от 10 до 25% масс. глины. Обжиг керамического кирпича проведен в туннельной печи. Кирпичи обладают пористой структурой из-за выгорания угля в составе шихты в процессе обжига. Водопоглощение кирпичей составляет от 8,6 до 10,6%. С увеличением содержания глины от 0 до 25%, прочность кирпичей при сжатии увеличивается и составляет 6,3-7,0 МПа. Использование отходов углеобогащения для производства стеновых керамических изделий позволяет улучшить экологическую обстановку региона Вьетнама и экономическую ситуацию страны.

Вскрышные породы угледобычи практически не используются в различных отраслях промышленности. Самое перспективное направление применения вскрышных пород угледобычи - это производство строительных материалов. Кара-сал Б.К и др. [44] исследовали возможности использования вскрышных пород угледобычи Каа-Хемского, Чаданского, Усть-Элегестского месторождений для получения стеновых, теплоизоляционных и вяжущих материалов. Анализ химического, минералогического и гранулометрического состава и физико-механических параметров подтверждает их пригодность в качестве сырья для производства стеновых и теплоизоляционных материалов. Составы исследованных пород Каа-Хемского угольного разреза показали повышенное содержание оксида кремния. Каа-Хемские песчаники можно использовать в качестве наполнителей для изготовления тяжелого бетона и легкого газобетона. Установлено что глинистые материалы Усть-Элегестского угольного разреза являются качественным сырьем для керамических изделий. Научные разработки по утилизации вскрышных пород угледобычи должны обеспечить значительный экономический и экологический эффект в производстве строительных материалов в Туве.

Проведены исследования [45] по производству стеновой керамики с использованием тонкодисперсных продуктов углеобогащения способом компрессионного формования. Оптимальными параметрами для прессования считаются влажность пресспорошка 8-10% и давление прессования 15-20 МПа. У тонкодисперсных продуктов углеобогащения хорошая прессуемость по сравнению с традиционным глинистым сырьем. Важной характеристикой необожженных изделий является плотность. Обожженные изделия на основе тонкодисперсных продуктов углеобогащения обладают низкой плотностью. В зависимости от температуры обжига и прессования составляет 1200-1400 кг/м³,

прочность при сжатии от 6 до 17 МПа. Проведенные исследования доказывают эффективность компрессионного формования, что снижает себестоимость керамических изделий.

Технологию керамического кирпича на основе бейделлитовой глины, фосфорного и золошлака исследовали И.В. Ковков и др. [46]. Исследования показали, что для получения высокомарочного кирпича в составах шихт вводили фосфорный и золошлак. В составе золошлака присутствует минерал муллит который повышает прочность изделий, а в фосфорном шлаке - минерал волластонит, который способствует снижению усадки кирпича. При обжиге 1000°C повышается количество жидкой фазы. Это объясняется повышенным содержанием оксида железа в составе бейделлитовой глины и золошлаке. Микроскопический анализ показывает, что с увеличением температуры обжига до 1100°C возрастает количество жидкой фазы. Обожженный при 1100°C кирпич имеет большое количество овальных пор размером 3-10 мкм, которые определяют водопоглощение кирпича. Это связано с переходом некоторого количества оксида железа и части СаО в стекло.

Гайдай М.Ф., Вайсман Я.И. и др. [47] проведены исследования с добавлением в шихту от 0 до 30% отходов угледобычи для производства строительной керамики. С увеличением содержания черных терриконов до 30 % плотность образцов снижалась на 9%. Это объясняется тем, что в составе отхода угледобычи присутствует 20% угольных частиц. При обжиге массы угольные частицы выгорают при температуре 300-675°C и изделия становятся более пористыми. Как показали исследования, добавка красных терриконов в состав шихты способствует снижению плотности образцов. Максимальное 30% добавление в состав сырьевой смеси снижает полную усадку образцов при обжиге. По результатам исследований подтверждено, что черные терриконы можно использовать как эффективную выгорающую добавку, а красные терриконы - как отощителя массы для снижения пластичности при производстве стеновой керамики.

Гайдай М.Ф. и Вайсман Я.И. [48] выполнили оценку негативного воздействия терриконов на экологическую ситуацию в угледобывающих районах и сделали выводы об эффективности использования их при производстве стеновой керамики. Утилизация отходов угледобычи показывает большой экономико-экологическое эффект. Введение в состав сырьевой шихты отходов угледобычи позволяет сохранять природные ресурсы, сокращает время сушки образца, снижает расход топлива, уменьшает выбросы парниковых газов на атмосферу. Кирпич, полученный из отходов угледобычи, при эксплуатации обладает хорошими физико-механическими свойствами: низкая плотность, повышенная пористость, лучшие шумоизоляционные свойства, достаточная морозостойкость, прочность.

Авторы патента [49] разработали сырьевую смесь для получения керамических изделий с применением 84-88% отходов углеобогащения, 8-10% водной вытяжки лессовидного суглинка, 4-6% отходов метизного производства. Последний представляет собой тонкодисперсный порошок красного цвета.

Водная вытяжка лессовидного суглинка это раствор перемешивания суглинка с водой. Сырьевую шихту изготовили с 10% влажностью, прессовали при давлении 15-17 МПа. Обжиг сырьевой шихты проводили при 1050°C. По результатам физико-механических испытаний прочность образцов при сжатии составляла 11,0-13,9 МПа.

Деревянко В.Н., Гришко А.Н., Вечер Ю.Н. [50] изучили структуру и свойства керамического кирпича, модифицированного техногенными минеральными системами. Разработан оптимальный состав шихты состоящей из 67% вскрыши, 28% отходов угледобычи, 5% красного шлама Николаевского глиноземного завода. С целью снижения энергетических затрат керамическую массу обжигали при 850°C. По результатам физико-механических испытаний марка кирпича составляла М 150, плотность 1650-1730 кг/м³, водопоглощение составило 12%, морозостойкость 50 циклов без потери массы. Увеличение содержания вскрыши более 67% и уменьшение содержания отходов угледобычи менее 34% приводят к снижению прочности при сжатии. Установлено, что температура спекания смеси снижается на 50-100°C.

Столбоушкин А.Ю. и др. [51] изучены химический и минералогический состав отходов угледобычи Абашевской обогатительной фабрики и углистых аргиллитов Каркинской угольной шахты. Разработаны технология комплексной переработки отходов угля и углистых аргиллитов при подготовке керамической массы для производства стеновой керамики. Кирпич, полученный полусухим прессованием, обжигали при 900-950°C. Водопоглощение кирпича составило 15-17%, прочность при сжатии 13,3-18,2 МПа. Такая комплексная переработка обеспечила расширение сырьевой базы, экономию энергии, а также улучшение экологической ситуации в промышленном регионе. Установлено, что при вторичной переработке отходов (тонкое измельчение), формировании матричной структуры сырьевой шихты, интенсивно образуется стекольная фаза при обжиге при 900-950°C, что оказывает положительное влияние на физико-механические свойства кирпича.

Абдрахимовым В.З. и др. [52] изучены вопросы использования отходов угледобычи при производстве теплоизоляционных материалов (легкие керамические кирпичи) с плотностью не более 1250 кг/м³. Кирпич был получен из отходов угледобычи без использования традиционного природного сырья. Исследуемые угольные отходы характеризуются высокой теплотворной способностью (1800-2800 ккал/кг). Такие отходы можно использовать в качестве непластичных материалов и горючих добавок. В составе отхода угледобычи содержание органических соединений было не более 15 % и оксида железа более 3%. Это увеличивает пористость керамических изделий, а также способствует равномерному спеканию керамического кирпича. Использование отходов топливно-энергетического комплекса при производстве керамических материалов позволяет эффективно утилизировать промышленные отходы, экономить дефицитные традиционные природные материалы, расширять ассортимент сырья для строительных материалов и вносить значительный вклад в защита окружающей среды.

Авторы Европейского патента Косзо А., Ма Питер и Северин Е. [53] разработали способ производства керамической плитки с использованием отходов угледобычи. Способ позволяет использовать отход угледобычи в количестве около 30-50% от общей массы шихты. Поступающий угольный отход классифицируется по размеру частиц, потом гомогенизируется с водой в смесителе или мельнице. Затем суспензию смешивают со стандартной смесью глины в смесителе. В конце шихта содержит около 40% отхода угледобычи, 50% глины и 10% по массе глины с высокой пластичностью, а конечный процент воды составляют около 35%. Смесью гомогенизируют в смесителе в течение 10-15 часов, затем сушат при 400°C на воздухе. Прессование состоит из трех отдельных действий гидравлического плунжера: первые два пресса используются для формования изделий при давлении около 300 кг/см², после прессования изделия передаются в сушилку, где они высушиваются при температуре около 90°C. После этого изделия нагревают до 175-225°C, предпочтительно около 200°C, более 4-5 минут. Изделия остаются при этой температуре около 5-10 минут. Это процедура сушки выталкивает пар из тела изделий, образуя микроканалы в ее теле. Эти каналы используются позже, когда изделия нагревается до примерно 450°C, а затем примерно до 850°C для окисления углеродных примесей CO₂. Затем выполняется стандартное охлаждение, изделия дополнительно выдерживают при 635°C в течение трех минут, чтобы кристаллические изменения не происходили в изделии. После этого проверяется качество изделий и выполняется упаковка стандартным методом.

Ткачев А.Г. и Сергиенко Н.В. [54] исследовали возможность применения отходов угледобычи в окрестностях г. Шахты и г. Аюта. Для исследований были подготовлены сырьевые шихты с содержанием 10, 20 и 30% отходов чытырех видов. Определены воздушная, огневая и полная усадка образцов, водопоглощение, пористость и прочность на сжатие изделий. При введении 30% отходов угледобычи во всех керамических массах уменьшается пластичность по сравнению с чистой глиняной массой. С увеличением содержания отходов угледобычи уменьшаются все виды усадки. Обжиг проведен при 950 и 1000°C. Предел прочности на сжатие у всех составов кирпича составлял марку 100 и более. По результатам экспериментальных работ утверждается, что введение любого из четырех видов отходов угледобычи в количестве 20% позволяет получить кирпич достаточной прочности.

Эрдинч Аби и др. [55] исследовали влияние отходов угледобычи в количестве от 0 до 15% на долговечность и механические свойства кирпичей. Обжиг проводили при температурах 850, 950 и 1050°C. Установлено, что прочность на сжатие возрастает с увеличением температуры обжига от 850°C до 1050°C, прочность образцов при этом увеличивается от 66,53 до 111,34 МПа. С увеличением дозировки отходов угледобычи от 2,5% до 15% прочность образцов уменьшается. При добавлении 2,5% отходов прочность образцов при температуре обжига 850, 950 и 1050°C составляет 83,31-111,34 МПа. С уменьшением содержания пластичной глины наблюдается деформация кирпичей. Водопоглощение изделий снижалось при увеличении концентрации

глины. Таким образом, при более низкой концентрации отходов угледобычи 2,5% были улучшены прочность на сжатие, долговечность, морозостойкость и водопоглощение изделий.

Горнодобывающая промышленность Марокко подвергается глобальной критике за образование большого количества твердых отходов. Яссин Т., Мостафа Б. и др. [56] изучили возможности извлечения остаточного угля из пустой породы угольной шахты. Первый этап был направлен на получение высококачественного концентрата антрацитового угля с использованием метода физической обработки, который состоит из последовательных стадий дробления, измельчения и пенной флотации. Уголь был извлечен с целью повышения механической прочности кирпича и уменьшения выбросов парниковых газов в процессе обжига. Второй этап процесса состоит из смешивания обезуглероженных отходов, называемых обработанными отходами угольной шахты, с небольшим количеством воды, спрессованных и обожженных при оптимальной температуре 1020°C для производства экологически чистых кирпичей. Обожженный кирпич, не содержащий другого сырья, кроме отходов угледобычи, был произведен, демонстрируя в обоих случаях очень интересные декоративные элементы. Установлено, что удаление угля из отходов улучшило качество обожженного кирпича, увеличив его прочность на изгиб и уменьшив открытую пористость и водопоглощение. Количество выбросов парниковых газов снизилось более чем на 70%. Однако, надо полагать, что столь сложный процесс приведет к несомненному удорожанию готовой продукции.

Юнг Ван Ю, Джин Хо Юнг и Хен Тэ Ким [57] установлено, что по мере увеличения содержания угольных отходов водопоглощение изделий увеличивалось, а прочность на сжатие уменьшалась. Образцы с 13% угольных отходов, обожженные при 1300°C, удовлетворяли требованиям первого класса кирпича Корейского стандарта (водопоглощение 10%>, прочность на сжатие 210 кгс/см²<).

В Турции примерно 20 угольных шахт. Мехмеди В.Г. и др [58] исследовали влияние 10, 20 и 30% порошкообразных углеотходов на свойства кирпича, обожженного при 1000°C. Результаты испытаний показали, что добавление угольного отхода при коэффициенте замещения 10% увеличивает прочность образцов на сжатие и на изгиб.

Куликов В.А. и др. [59] исследовали горелые породы в количестве от 20 до 50% в качестве отощителя в производстве кирпича полусухого прессования. В качестве глины использовалась легкоплавкая глина. Керамическую массу увлажняли до 8-12% и прессовали кирпич. Обжиг проводили при 1050°C. Установлено, что с увеличением содержания горелых пород от 20 до 50% увеличивается общая усадка с 6,5 до 6,9%, уменьшается плотность от 1880 до 1710 кг/м³, морозостойкость увеличивается от 57 до 70 циклов. С увеличением дозировки горелых пород от 20 до 50% прочность изделий увеличивается от 18,2 до 19,7 МПа, что соответствует марке не ниже М175. Увеличение

содержания горелых пород в кирпиче способствует повышению содержания стеклофазы.

Шрикант Р.Л. и др. [60] выполнили обзор по утилизации шахтных отходов в строительной отрасли. Отходы угледобычи обычно используются в качестве сырья, в результате снижается загрязнение окружающей среды, экономится энергия в производстве строительных материалов. Использование отходов угледобычи в производстве кирпича сокращает выбросы CO_2 в атмосферу, позволяет сохранить природные ресурсы. Кирпич, полученный из отходов угледобычи является экологически чистым, экономически эффективным.

1.3 Выводы по главе 1

Вопросами получения малоэнергоемких клинкеров, портландцементов и стеновых керамических материалов занимались многие ученые во всем мире. Многие ученые рассматривали возможность использования техногенных отходов и нетрадиционных сырьевых материалов в отдельности для решения узких задач. Однако нет сведений по вопросам комплексного совместного применения свинцовых шлаков, отходов угледобычи и тефритобазальтов в качестве малоэнергоемких компонентов и корректирующих добавок в производстве цементного клинкера. Не изучены особенности высокотемпературных процессов образования клинкерных минералов, химизм реакций спекания при использовании указанных компонентов. Отсутствует информация о возможности энергосбережения при комплексном подходе к утилизации техногенного сырья в совокупности с магматическими породами.

В Казахстане остро стоит задача необходимости вовлечения многотоннажных отходов в промышленное производство. Использование многотоннажных техногенных отходов в производстве портландцемента и стеновой керамики позволит снизить расход топлива, уменьшить потребление традиционного природного сырья, снизить объем вредных выбросов парниковых газов в атмосферу, улучшить экологию региона, повысить производительность печей и качество получаемых продуктов. В развитых странах утилизация различных отходов обеспечивает экономический рост стройиндустрии. При этом окружающая среда сохраняется от загрязнения, экономятся запасы традиционных сырьевых ресурсов и невозполняемых видов топлива.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика применяемых сырьевых и техногенных материалов

2.1.1 Характеристика исследуемых отходов угледобычи

Отходы угледобычи – это отвальные породы, которые в составе имеют горючие материалы. В городе Ленгер на территории шахтных хранилищ накоплено более 6 млн тонн отходов угледобычи. В настоящее время на территории хранятся на открытом воздухе 7 отвалов, которыми занято 25 га пахотных плодородных земель [61]. Отходы негативно влияют на состояние окружающей среды. Эти отходы можно комплексно использовать для получения портландцемента и стеновой керамики. На рисунке 1 показаны общий вид отходов угледобычи ленгерских шахт.

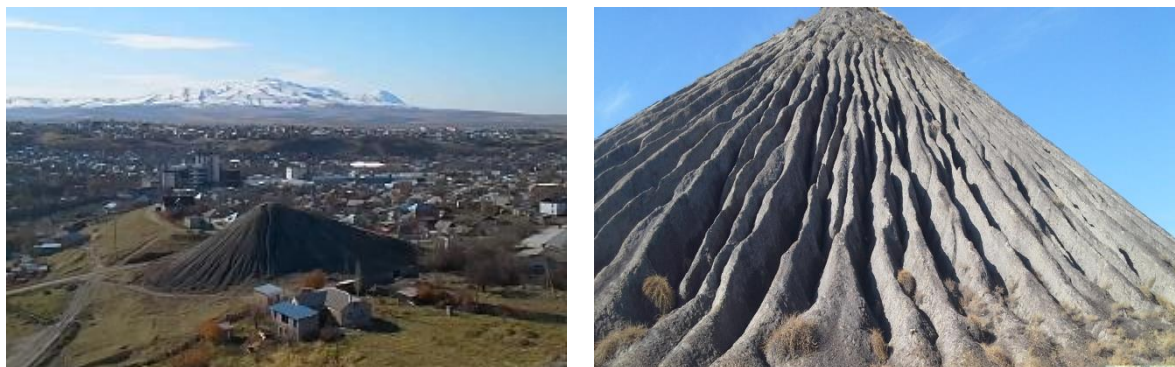


Рисунок 1 - Отходы угледобычи ленгерских шахт

Приведен анализ химического состава представительной пробы углеотхода, взятого в 7 точках угольного отвала ленгерского хранилища. Химический состав представительной пробы отходов угледобычи Ленгерских шахт приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав отходов угледобычи Ленгерских шахт

Материал	Химический состав, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	прочие	сумма
Отход угледобычи	56,24	10,39	3,61	1,43	0,40	2,72	24,48	0,73	100

Отходы угледобычи состоят из глинистых, карбонатных минералов и углерода. Химический состав отходов угледобычи позволяет частично или полностью заменить глинистый компонент в производстве портландцементного клинкера. Содержание оксида кремния составляет более 56%, Al₂O₃–10,3%, они могут заменять в сырьевой смеси алюмосиликатный компонент сырьевой шихты, применяемой для получения портландцементного клинкера [62].

Содержание углерода в отходах угледобычи более 15%, что будет способствовать снижению удельного расхода топлива, выделению дополнительного тепла, и соответственно, экономии топлива и энергосбережению при обжиге клинкера, электроэнергии на измельчение сырьевой смеси за счет интенсификации процесса помола сырья. На рисунке 2 показана рентгенограмма отходов угледобычи ленгерских шахт.

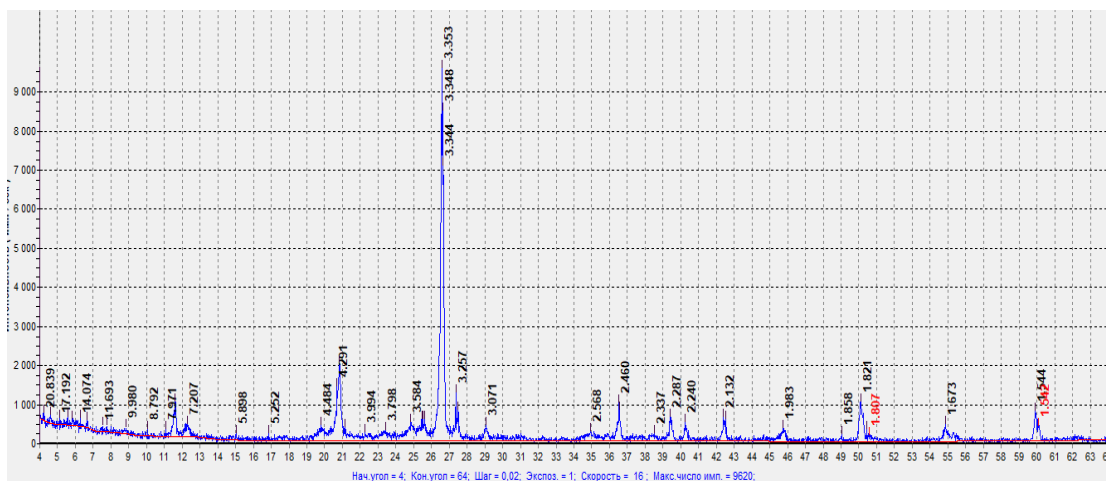
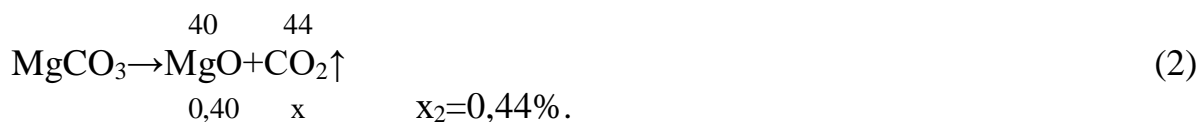
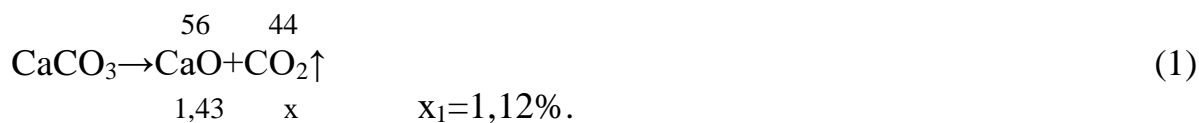


Рисунок 2 – Рентгенограмма отходов угледобычи ленгерских шахт

По результатам рентгенофазового анализа отходов угледобычи зафиксированы дифракционные максимумы: кварца $d=4,29; 3,35; 2,46; 2,28; 1,82; 1,54$ Å. Также присутствуют минералы двухводного гипса $d=3,07; 2,24; 2,13; 1,85$ Å, кальцита $d=2,28; 1,86; 1,60$ Å, доломита $d=1,80; 1,54; 1,11$ Å, глинистые минералы каолинит $d=7,207; 3,584; 1,673$ Å, иллит (гидрослюда) $d=3,798; 3,257; 1,983$ Å и углерод $d=2,132; 2,568; 4,484$ Å. [63].

Методика определения угля в составе отходов угледобычи. В химическом составе отхода угледобычи содержание CaO-1,43%; MgO-0,40%; ППП-22,48%.



$$16,27 \cdot 0,35 = 5,69 \quad x_3 = 5,69\% \quad \sum x_1 + x_2 + x_3 = 7,25\%$$

$$C (\text{уголь}) = \text{ППП} - \sum x_1 + x_2 + x_3 \quad (3)$$

$$C (\text{уголь}) = 22,48 - 7,25 = 15,23\%$$

Таким образом, содержание угля в составе отходов угледобычи составляет 15,23%.

Определен химический состав золы в составе отходов угледобычи. Отобрано 70 г отхода угледобычи, затем пробу обжигали при 1000°C с выдержкой при максимальной температуре 1,5 часа. Химический состав золы представлен в таблице 2.

Таблица 2 - Химический состав золы отхода угледобычи

Наименование	Химический состав, мас. %													
	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	ппп	прочие	сумма
Зола	73,8	13,7	4,78	2,36	0,68	0,69	0,13	2,96	0,6	-	0,10	0,16	0,04	100

Дифференциально-термический анализ отхода угледобычи показан на рисунке 3.

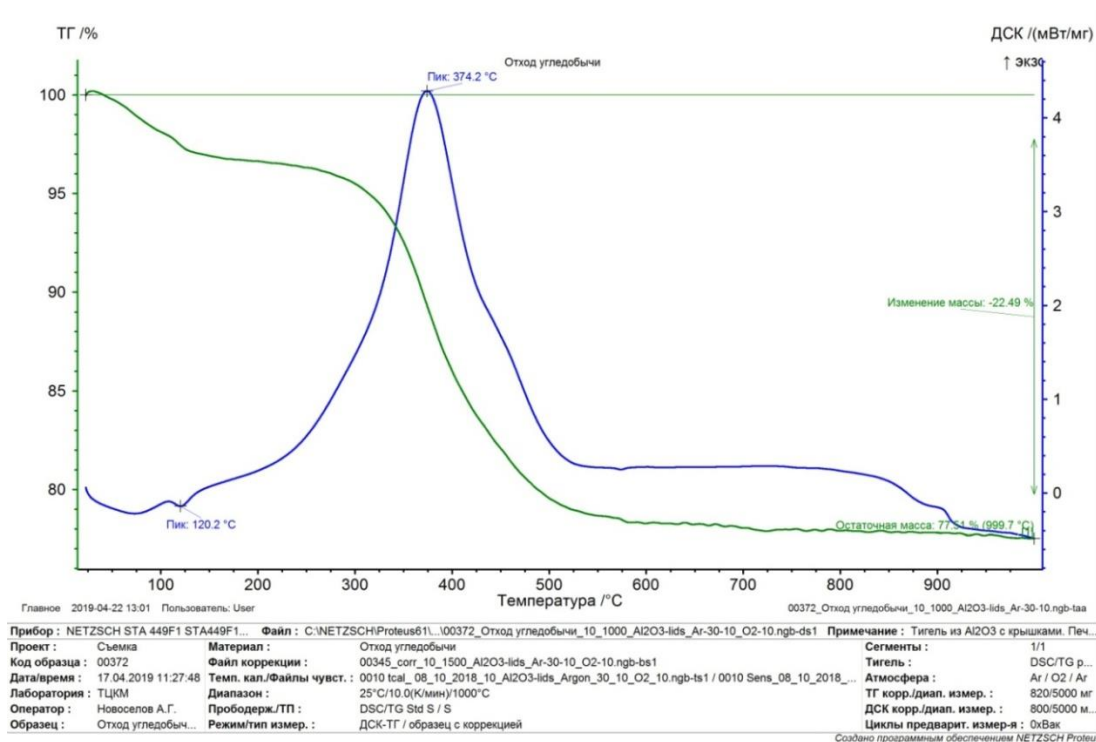


Рисунок 3 – Дифференциально-термический анализ отходов угледобычи

Дифференциально-термический анализ отходов угледобычи показывает, что в интервале температур – 100-150°C происходит потеря массы, удаляется физически связанная вода из двухводного гипса и глинистых минералов – монтмориллонит, каолинит. В интервале температур – 350-400°C происходит потеря кристаллизационной воды из этих же минералов. Кривые дифференциальной термической гравиметрии (кривые отмечены красным цветом) направленные вверх пики показывают интенсивность процесса потери массы. В температурной зоне 120,2°C идет процесс потери влаги, который

приобретает наиболее интенсивный характер при 374,2°С. ДТА показывает, что при 120°С и 374°С идет процесс потери влаги, при 850°С происходит декарбонизация карбоната кальция, сопровождающаяся эндотермической реакцией [64].

Микроскопический анализ проведен на электронном микроскопе марки JEOL JSM-6490LV в лаборатории ИРЛИП ЮКУ им. М. Ауэзова. Микрофотография отхода угледобычи приведена на рисунке 4.

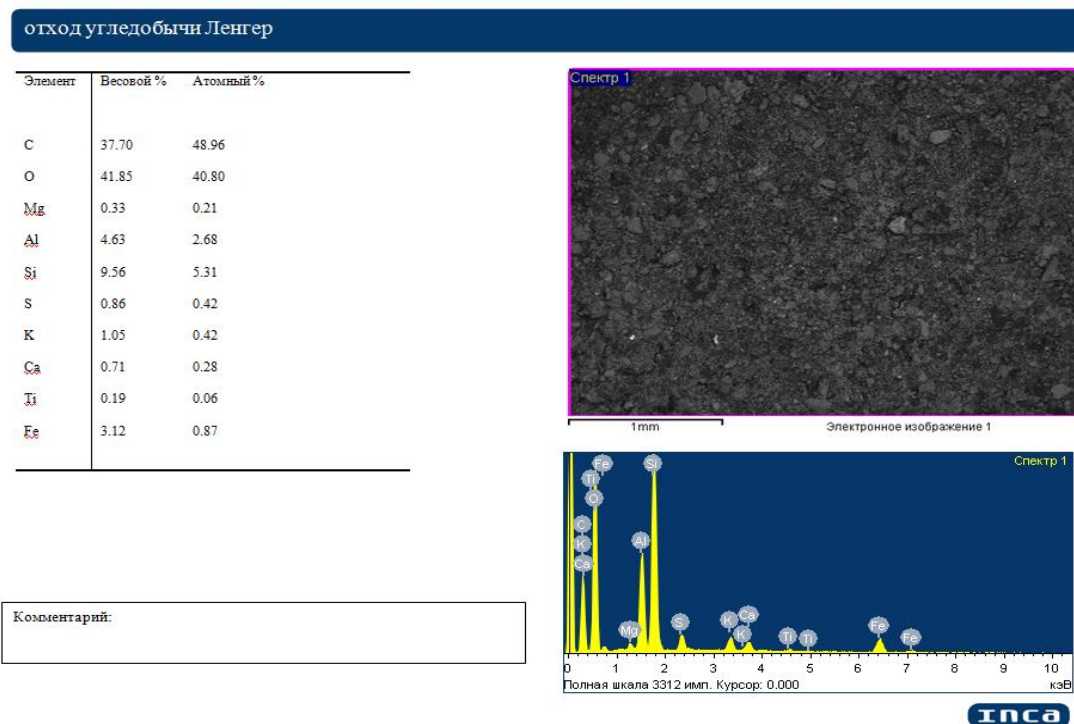


Рисунок 4 - Микроскопический анализ отходов угледобычи ленгерских шахт

При микроскопическом анализе отходов угледобычи выявлены следующие результаты:

1. определены элементный и оксидный состав отходов угледобычи, который содержит SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , TiO_2 ;
2. по результатам анализа отходы угледобычи в основном состоят из мелкозернистого гранулированного кварца, а глинистый компонент состоит из каолинита, присутствуют уголь и небольшое количество других примесей;
3. токсичные, тяжелые металлы Cu, Pb, Be в элементном составе углеотходов не встречаются. Поэтому можно рекомендовать использование углеотходов в производстве портландцемента и стеновых керамических изделий [63, 64].

2.1.2 Характеристика сырьевых и техногенных материалов

В настоящей диссертации для получения портландцементного клинкера используются известняк Састюбинского месторождения, тефритобазальт

Даубабинского месторождения и техногенное сырье – свинцовый шлак АО «Южполиметалл».

Известняк является осадочной породой, в состав которой в качестве главной составной части входит CaCO_3 . Састюбинское месторождение известняка расположено в Тюлькубаском районе, в 1,5 км к югу от ж/д ст. Састобе. Пластообразная залежь известняков имеет пластообразную форму, северо-восточное простирание и крутое падение на юго-восток. Длина ее 160-2800 м, ширина – 260-400 м, мощность пластов составляет от 30 до 130 м. Физико-механические свойства известняков: объемная масса – $2,55 \text{ кг/м}^3$; плотность – $2,69-2,7 \text{ г/см}^3$; водопоглощение – 2,5%. Известняки характеризуются высокой механической прочностью и морозостойкостью. Запасы известняков по категориям А+В+С₁ - около 70 млн т [65]. Химический состав известняка Састюбинского месторождения приведен в таблице 3.

Таблица 3 - Химический состав известняка Састюбинского месторождения

Материал	Химический состав, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	прочие	сумма
Известняк	2,76	0,26	0,38	53,70	0,40	0,07	41,89	0,54	100

На рисунке 5 показана рентгенограмма известняка Састюбинского месторождения.

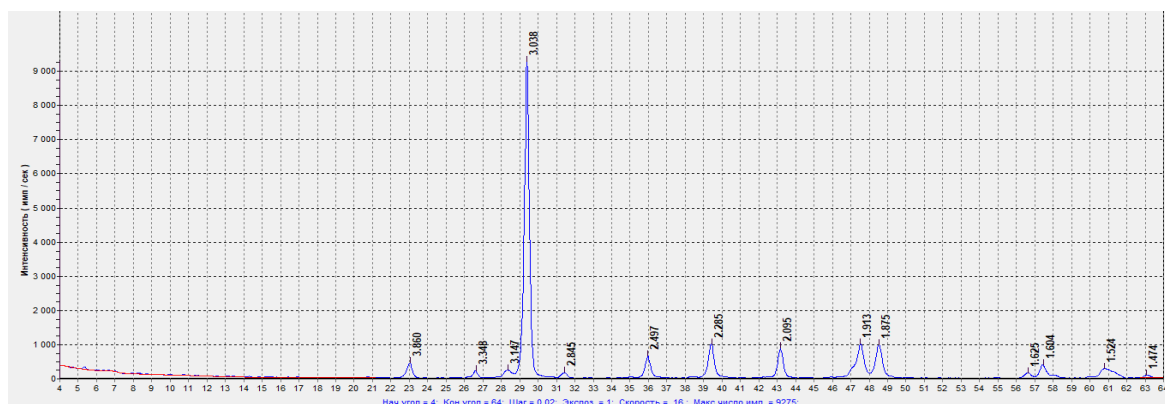


Рисунок 5 - Рентгенограмма известняка Састюбинского месторождения

По результатам рентгенофазового анализа известняка месторождения Састобе на дифрактограмме отмечены дифракционные максимумы кальцита $d=3,86; 3,03; 2,49; 2,28; 2,09; 1,91; 1,87; 1,60 \text{ \AA}$, также присутствует кварц $d=3,34; 3,14; 2,84; 1,62; 1,52; 1,47 \text{ \AA}$.

Дифференциально-термический анализ известняка показан на рисунке 6.

На дифрактограмме известняка отмечаются два эндотермических эффекта: мало интенсивный при 70-110°C свидетельствующий о потере воды и глубокий, начинающийся при 700°C, с максимумом при 835°C, свидетельствующий о разложении карбоната кальция.

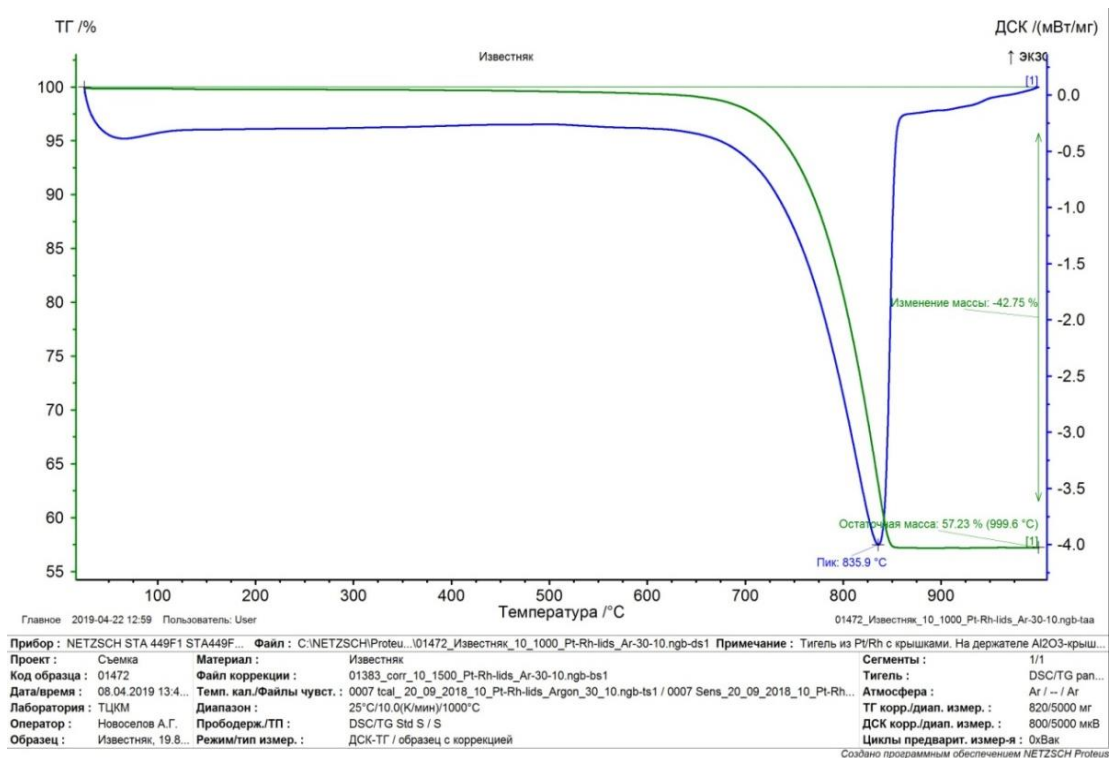


Рисунок 6 – Дифференциально-термический анализ известняка

Тефритобазальт – основная эффузивная горная порода нормального ряда, самая распространенная из кайнотипных пород, переходная от тефритов к базальтам. Это широко распространенная эффузивная горная порода, на ее долю приходится более 20% магматических пород, которые по содержанию кремнезема и других оксидов относятся к основным породам. Тефритобазальты и базальты можно использовать в качестве алюмосиликатного компонента сырьевой смеси вместо железосодержащей корректирующей добавки. Эти породы способствуют снижению температуры процессов клинкерообразования [66]. Температура начала плавления тефритобазальтов, определенная dilatометрическим методом составила 1280°C, температура, ликвидуса 1350°C. При 1450°C порошок породы (просеянный через сито 02) в течение 45 минут полностью расплавляется, осветляется и гомогенизируется. Физико-механические свойства тефритобазальтов: плотность 2,0 г/см³; предел прочности при сжатии 47,6-195,8 МПа [65]. В данной диссертационной работе использовался тефритобазальт Даубабинского месторождения. Залежь даубабинских тефритобазальтов имеет наклонное северо-восточное направление. Длина 2200 м, ширина 1200 м, мощность от 13 до 70 м. Балансовые запасы тефритобазальтов составляют около 20 млн тонн по категориям А+В+С₁. Месторождение может разрабатываться открытым способом с применением широкой механизации и буро-взрывных работ [65]. Химический состав тефритобазальта Даубабинского месторождения приведен в таблице 4.

Таблица 4 - Химический состав тефритобазальта Даубабинского месторождения

Материал	Химический состав, мас. %													
	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	ППП	прочие	сумма
Тефрито базальт	45,7	16,27	9,5	10,8	4,03	0,06	4,04	2,50	0,91	0,017	0,007	5,37	0,8	100

На рисунке 7 показана рентгенограмма тефритобазальта Даубабинского месторождения.



Рисунок 7 – Рентгенограмма тефритобазальта Даубабинского месторождения

На рентгенограмме тефритобазальта отмечены дифракционные максимумы следующих минералов: пироксен $d=3,62; 3,26; 2,78; 2,30; 2,19; 1,97; 1,94$ Å; плагиоклаз $d=4,02; 3,43; 2,68; 2,59; 2,14$ Å; биотит $d=4,78; 4,60; 3,52; 1,66; 1,60; 1,54$ Å; анортит $d=4,17; 3,13; 2,24; 1,90; 1,84; 1,51$ Å; оливин $d=2,97; 2,48; 2,34; 2,03; 1,75; 1,62; 1,57; 1,49$ Å.

Дифференциально-термический анализ тефритобазальта показан на рисунке 8.

Термограмма тефритобазальта показывает, что в интервале температур 80-120°C происходит потеря массы, из глинистого минерала диккита удаляется физически связанная вода. В интервале температур 425-550°C происходит потеря оставшейся физико-химически связанной воды из минералов бассанита, монтмориллонита и диккита. В температурной области 640-750°C происходит дегидратация химически связанной кристаллизационной воды из минерала гидроалюмосиликата. Кривые дифференциальной термической гравиметрии направленные вверх пики показывают интенсивность процесса потери массы. В температурной зоне 80-120°C идет процесс потери влаги, он приобретает наиболее интенсивный характер при 503°C. Третий пик при 704°C показывает начало декарбонизации углекислого кальция, который встречается в виде минерала кальцита. При 503°C идет процесс потери влаги, при 704°C декарбонизируется карбонат кальция, сопровождающийся эндотермической реакцией [64].

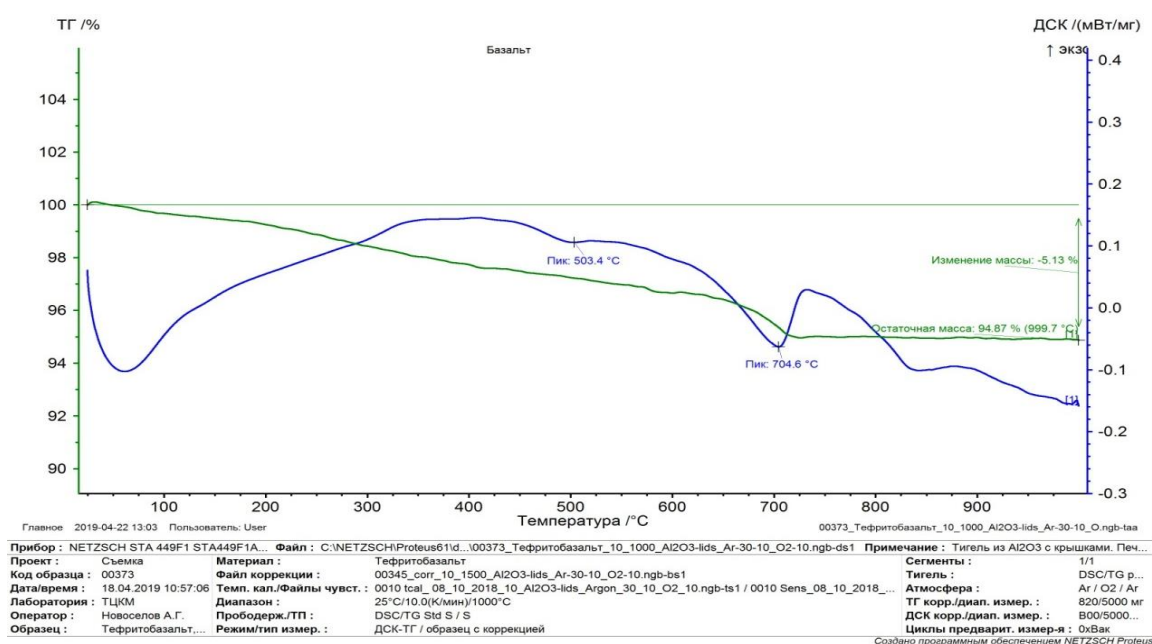


Рисунок 8 – Дифференциально - термический анализ тефритобазальта

Свинцовые шлаки АО «Южполиметалл» завода представляют собой мелкий гранулированный материал черного цвета с размером зерен в основном 0,25-3 мм. Химический состав свинцового шлака приведен таблице 5.

Таблица 5 - Химический состав свинцового шлака

Материал	Химический состав, масс. %													ппп	сумма
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	PbO	CuO			
Свинцовый шлак	23,91	5,25	38,12	15,09	2,97	3,84	3,24	1,36	-	4,34	0,52	1,10	-	99,74	

Шлаки состоят в основном 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 [66, 68]. Кроме этого, свинцовые шлаки содержат до 15% CaO и частично заменяют карбонатный компонент. Эти техногенные продукты прошли тепловую обработку в основном процессе и содержат некарбонатную известь. Балансовые запасы свинцовых шлаков составляют около 2 млн тонн [67].

На рисунке 9 приведена рентгенограмма свинцового шлака завода АО «Южполиметалл». По результатам рентгенофазового анализа свинцового шлака зафиксированы дифракционные максимумы: фаялита d=3,77; 2,81; 2,31; 1,77; 1,58 Å, вюстита d=4,27; 2,14; 1,52; 1,50 Å, гематита d=3,66; 2,69; 2,42; 2,22; 1,83; 1,66; 1,48 Å, мелилита d=2,51; 2,04; 1,87; 1,74; 1,71; 1,54 Å, цинковой шпинели d=1,90; 1,62 Å.

В настоящей диссертации для получения стенового керамического кирпича используются сырьевые материалы: тугоплавкая глина Ленгерского месторождения, лесс Жанакушского месторождения.

Глина характеризуется высокой дисперсностью частиц основной массы, не превышающей 0,01 мм, причем более 30% объема составляют частицы размером менее 0,005 мм. Глины состоят из различных глинистых минералов, кварца и более или менее значительных количеств минеральных примесей иного состава [36, 69]. Основными глинообразующими минералами являются каолинит и монтмориллонит. Ленгерское месторождение глин расположено вблизи г.Ленгер в 1 км к северу [70]. Балансовые запасы глины составляют около 9 млн тонн по категориям А+В+С₁. Химический состав глины Ленгерского месторождения приведен в таблице 6.

Таблица 6 - Химический состав глины Ленгерского месторождения

Материал	Химический состав, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	прочие	сумма
Глина	40,98	10,83	6,36	10,84	2,73	0,42	15,49	12,35	100

На рисунке 11 показана рентгенограмма глины Ленгерского месторождения.

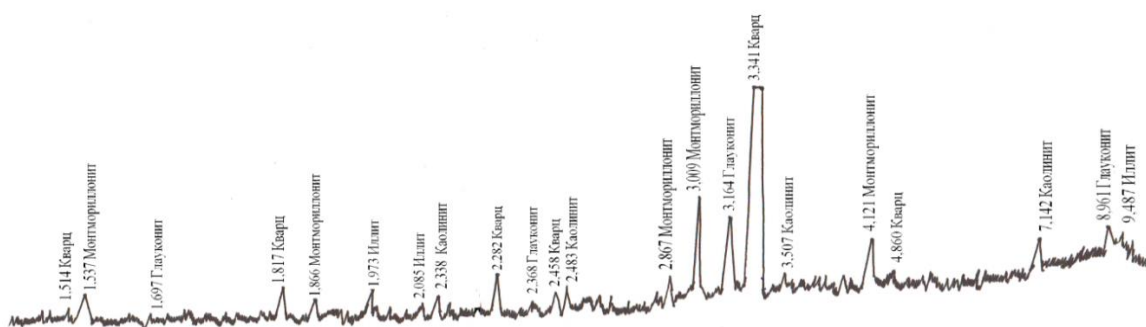


Рисунок 11 - Рентгенограмма глины Ленгерского месторождения

На рентгенограмме глины идентифицированы: кварц (SiO₂) - d/n=1,514; 1,817; 2,282; 2,458; 3,341; 4,860Å; каолинит - γ-форма (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) - d/n=2,338; 2,483; 3,507; 7,142Å; монтмориллонит (m{Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂}·p{(Al,Fe)₂[Si₄O₁₀](OH)₂}) - d/n=1,537; 1,866; 2,867; 3,009; 4,121Å; иллит (гидрослюда) (K_x(Al, Mg, Fe)₂Si_{4-x}Al_xO₁₀·(OH)₂·nH₂O) - d/n=1,973; 2,085; 9,487Å; глауконит – ((K, H₂O) (Fe³⁺, Al, Fe²⁺, Mg)₂[Si₃AlO₁₀] (OH)₂·nH₂O) d/n=1,697; 2,368; 3,164; 8,961Å [71].

Дифференциально-термический анализ глины показан на рисунке 12.

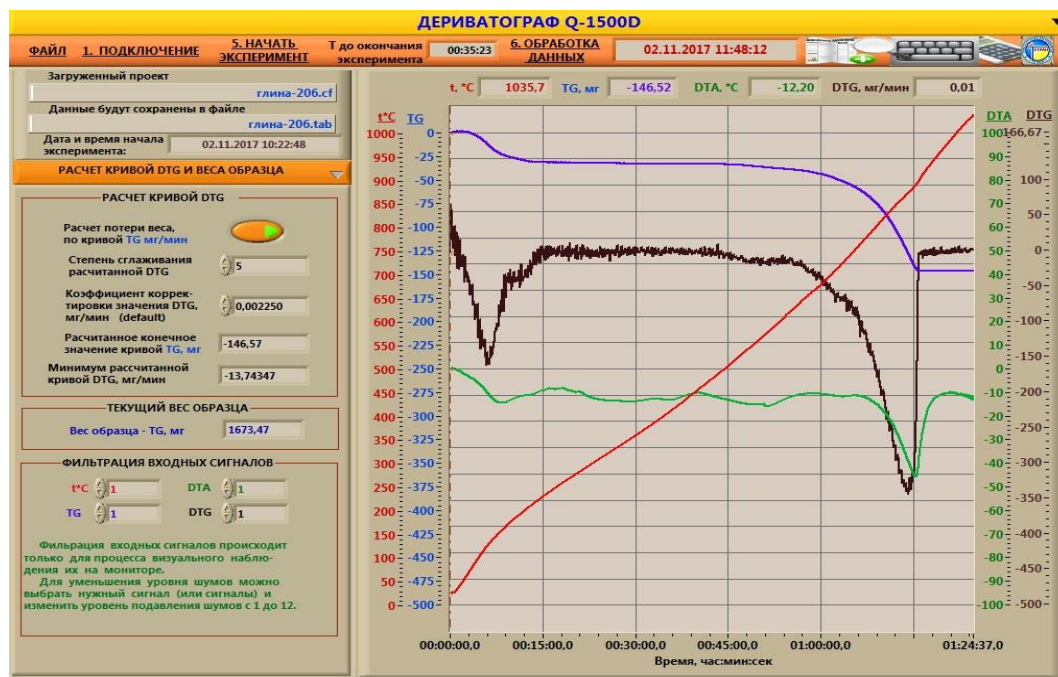


Рисунок 12 – Дифференциально-термический анализ ленгерской глины

На термограмме глины отмечен ряд эндотермических эффектов. Глины показывает эндотермический пик, проявляющийся на кривой при нагревании глины до температуры около 100°C. Этот эффект обусловлен удалением адсорбированной воды. При температуре около 500°C начинается главный эндотермический эффект с максимумом при 600°C. Этот эффект связан с выделением конституционной воды из каолинита. В образце, возможно, присутствие кварца, но эффект, характеризующий обратимое полиморфное превращение α -кварца в β -кварц при 580°C не виден, так как происходит наложение эффектов. В образце присутствует также монтмориллонит и слюда, для которых характерны те же максимумы, что и для каолинита. При температуре 800–950°C заметно начало экзотермического эффекта, показывающего разрушение структуры каолинита и монтмориллонита, кристаллизации аморфных продуктов и с образованием минерала муллита – $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [71].

Лесс - очень тонкозернистые желтоватые песчано-мергелистые отложения, состоящие из мельчайших зерен песка, глины и углекислого кальция с различными примесями. Пористость лессов составляет 40-55%. В породе преобладают частицы с размерами 0,01–0,05 мм, а глинистые частицы (менее 0,005 мм) составляют 5-30% [65, 69]. Мощность лессов Жанакушского месторождения, как правило, составляет 10-30 м и более. Они обладают высокой пористостью, обычно превышающей 45% объема породы. Плотность лессов находится в пределах 1,2-1,6 г/см³. Минеральный состав преобладающей части лессов: фракция менее 0,25 мм. Глинистые минералы – гидрослюды и каолинит, а также крупная фракция лессового сырья на 60-80% состоит в основном из карбонатов – кварц, кальцит и анортит. Запасы лессов Жанакушского

месторождения по категориям А+В+С₁ составляют около 5,97 млн тонн [65].
Химический состав лесса Жанакушского месторождения приведен в таблице 7.

Таблица 7 - Химический состав лесса Жанакушского месторождения

Материал	Химический состав, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	прочие	сумма
Лесс	53,22	21,54	4,45	0,35	1,06	0,27	13,12	5,99	100

На рисунке 13 показана рентгенограмма лесса Жанакушского месторождения.

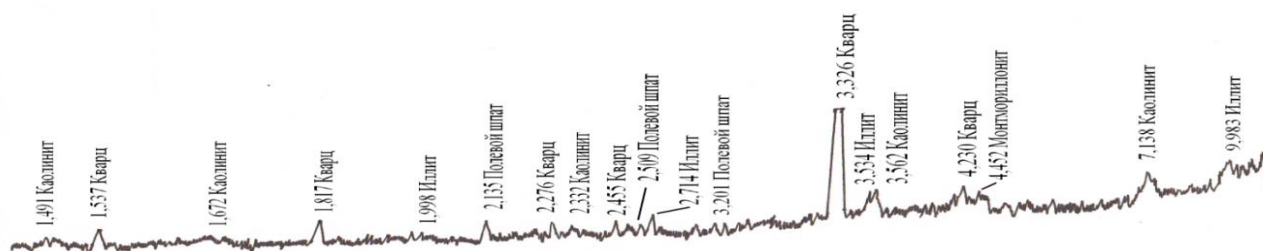


Рисунок 13 - Рентгенограмма лесса Жанакушского месторождения

На рентгенограмме лесса определены дифракционные максимумы, принадлежащие следующим минералам: кварцу (SiO₂) d/n=1,537; 1,817; 1,981; 2,276; 2,455; 3,326; 4,230Å; каолиниту - d/n=1,491; 1,672; 2,332; 3,562; 7,138Å; монтмориллониту d/n=2,601; 4,452Å; полевому шпату (CaAl₂Si₂O₃) d/n=2,135; 2,509; 3,201Å; иллиту d/n=1,998; 2,714; 3,534; 9,983Å [36, 71].

Дифференциально-термический анализ лесса Жанакушского месторождения показан на рисунке 14.

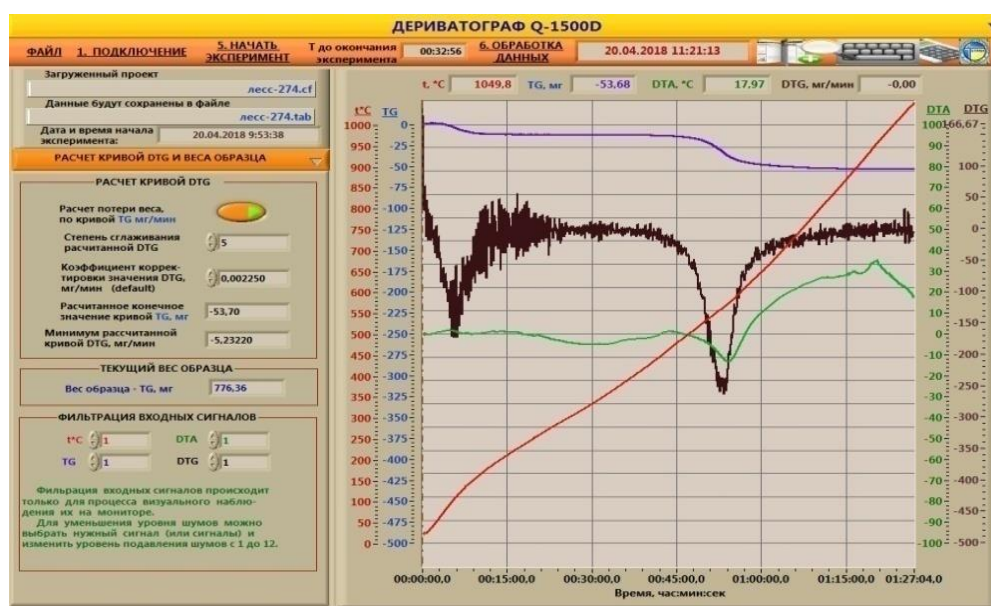


Рисунок 14 – Дифференциально-термический анализ лесса

Дифференциально-термический анализ лесса показывает, что в интервале температур 250-450°C обнаруживается незначительный эндотермический эффект - происходит потеря массы, из глинистого минерала анортита удаляется физически связанная вода. В интервале температур 550-625°C происходит потеря оставшейся физико-химически связанной воды из минералов монтмориллонита и каолинита. В температурной зоне 250-450°C идет процесс потери влаги, он приобретает наиболее интенсивный характер при 575°C [71].

Таким образом, отходы угледобычи состоят из глинистых, карбонатных минералов и углерода. Содержание оксида кремния более 55 %, Al_2O_3 -10,39 %, они могут заменять в сырьевой смеси алюмосиликатный компонент сырьевой шихты. Содержание углерода в отходах угледобычи более 15 %.

Известняк состоит, в основном, из $CaCO_3$. Содержание оксидов SiO_2 , Al_2O_3 низкое, содержание Fe_2O_3 очень низкое – 0,38%. Содержание MgO незначительное – 0,40%. Известняк чистый, высокоосновный, содержание CaO составляет более 53%. Содержание щелочей находится в пределах нормы.

Тефритобазальт содержит SiO_2 -45,70 %, Al_2O_3 – более 16%, Fe_2O_3 – 9,5%. Содержание магния повышенное - 4,03%, что нежелательно. Содержится значительное количество щелочей: (K_2O+Na_2O) составляет 6,54%, что также много.

Свинцовые шлаки состоят из фаялита Fe_2SiO_4 , 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 этого свинцовые шлаки содержат до 15% CaO и частично заменяют карбонатный компонент.

Глина состоит из различных глинистых минералов - каолинита, монтмориллонита и кварца. Содержание второстепенных оксидов магния, щелочей, серы находится в пределах нормы.

Лесс состоит из оксидов кремния, алюминия и железа. Содержание вредных и нежелательных примесей находится в пределах нормы.

2.2 Методы исследований сырьевых и получаемых материалов

Химический анализ – это определение состава материала с помощью методов, основанных на химических реакциях определяемых веществ в растворах [82]. Химический состав исходных материалов определяли по ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа» [72].

Рентгенофазовый анализ определяет качество и количество фазового состава сырьевых материалов, техногенных отходов и полученных клинкеров, продуктов гидратации цементов. Рентгенофазовый анализ выполнялся на ДРОН-3 (ЮКУ им. М.Ауэзова) и на приборе ARL X'TRA (БГТУ им. В.Г. Шухова). Прибор ARL X'TRA оборудован высокотемпературной печью, что позволяет делать анализ материала в любых температурных интервалах с заданным шагом в процессе нагрева без его кристаллизации.

Рентгенофазовый аппарат ДРОН-3 работает при следующих факторах: температура окружающей среды 10-35 °C; относительная влажность до 80%

при 25°C; атмосферное давление 630-800 мм.рт.ст. Диапазон углов перемещения детектора (углов дифракции) от 0 до +166θ (против часовой стрелки) и от 0 до -100θ (по часовой стрелке). Шаги перемещения детектора при ступенчатом режиме: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,000. Угловая отметка на ленте самопишущего потенциометра осуществляется через 0,1 или 1,0 θ. Рентгеновская трубка 1,5 БСВ 23 Cu [73, 74, 82].

Дифференциально-термический анализ используется для изучения физико-химических превращений, происходящих в исследуемых материалах при нагревании, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Сущность метода заключается в измерении разности температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении. Дифференциально-термический анализ исходных материалов выполнен на немецком аппарате STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (БГТУ им. В.Г. Шухова) [73, 82].

Дериватограф Q-1500D предназначен для изучения термических превращений веществ, изменения массы вещества, скорости изменения массы и теплоемкости вещества, а также для квазитермических, квазиизобарических исследований [73].

Электронно-микроскопический анализ проводится путем сканирования поверхности образца электронным зондом и детектированием (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигналами для получения изображения в электронном микроскопе служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Другие эффекты, в частности рентгеновское излучение, используется для получения дополнительной информации о химическом составе материала исследуемого образца. Электронно-микроскопический анализ образцов проводили с помощью электронного микроскопа марки JEOL JSM-6490 LV [75].

Определение СаО свободной в клинкерах проводили этилово-глицератным методом Э.И. Нагеровой и Н.И. Колендзян по ГОСТ 5382-91 [72]. Метод пригоден для определения суммарного содержания свободной извести как в виде СаО так и в виде Са(ОН)₂. Метод основан на обработке клинкера или цемента горячей смесью безводного глицерина и абсолютного спирта, в результате чего при взаимодействии содержащегося в цементе несвязанного оксида кальция с безводным глицерином образуется глицерат кальция. Этот глицерат титруют спиртовым раствором бензойной кислоты или уксуснокислого аммония. В раствор переходит лишь глицерат кальция. Свободный оксид магния не вступает в реакцию с глицерином.

Определение удельной поверхности материалов проводили на приборе ПСХ-К, предназначенном для определения удельной поверхности, среднего размера частиц и газопроницаемости дисперсных материалов. Прибор ПСХ-К стандартизован по ГОСТу 310.2-76. Методы определения тонкости помола [76] для контроля дисперсности порошков. Результаты измерений удельной поверхности соответствуют европейским EN 196-6 Методы испытаний

цемента. Определение тонкости помола (Methods of testing cement - Determination of fineness) [88].

Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементов проводили на приборе Вика по ГОСТ 310.3-76 [77] Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема.

Определение предела прочности при изгибе и сжатии проводили на прессе гидравлическом ПГМ-100 МГ4А. Образцы готовили из цемента и испытывали по ГОСТ 310.4-81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии [78]. Для испытаний формовали цементные образцы размером 2х2х2 см (цементный камень) и 4х4х16 см (стандартный цементный раствор) и испытывали через 3, 7 и 28 суток. Методика испытаний соответствует европейским стандартам EN 196-1 Методы испытаний цемента. Определение прочности (Methods of testing cement - Determination of strength) [87].

Определение воздушной, огневой и общей усадки керамического кирпича проводили по ГОСТ 21216-2014 [84]. Для определения воздушной усадки керамического кирпича из подготовленной массы формуют образцы-плитки размерами 50х50х5 мм. После формовки на образцах штангенциркулем делают две взаимно пересекающиеся метки глубиной 2 мм. Образцы маркируют, сушат в естественных условиях до усадочных явлений. После сушки образцы досушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105±5 °С. Высушенные образцы охлаждают в эксикаторе. Воздушную усадку вычисляют по формуле.

$$L_{\text{воз}} = (L_0 - L_1/L_0) \cdot 100 \quad (4)$$

где, L_0 – длина свежесформованного образца;

L_1 – длина образца после сушки.

Для определения огневой усадки используются плитки, на которых определяли воздушную усадку. Эти плитки уже высушены, затем плитки обжигаются при высоких (900, 950, 1000, 1050, 1100°С) температурах.

$$L_{\text{огн}} = (l_1 - l_2/l_1) \cdot 100 \quad (5)$$

где, l_1 – расстояние между метками сухого образца, в мм;

l_2 – расстояние между метками обожженного образца, в мм;

Полная усадка определяется как сумма воздушной и огневой усадок.

$$L_{\text{полн}} = (l_0 - l_2/l_0) \cdot 100 \quad (6)$$

где, l_0 – расстояние между метками свежесформованного образца, в мм;

l_2 – расстояние между метками обожженного образца, в мм;

Определение водопоглощения керамического кирпича по ГОСТу 7025-91 [85] проводили на образцах размерами 5х5х5 см. Образцы предварительно досушивают до постоянной массы, укладывают в один ряд на решетку в сосуд

с водой с температурой $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$ так, чтобы уровень воды был выше верха образцов на 2-10 см. Затем образцы выдерживаем в воде 48⁺¹ часов. Потом образцы вынимали из воды, удаляли с поверхности избыточную воду мягкой влажной тканью и сразу взвешивали. После взвешивания образцы высушивают до постоянной массы. Водопоглощение изделий должно быть не менее 6% по ГОСТу 530-2012. Водопоглощение образцов по массе (W) в процентах вычисляют по формуле.

$$W = (m_1 - m/m) \cdot 100 \quad (7)$$

где, m_1 – масса образца, насыщенного водой, г;

m – масса образца, высушенного до постоянной массы, г.

Определение средней плотности керамического кирпича проводили по ГОСТу 7025-91. Для определения средней плотности служили образцы размерами 5x5x5 см. Определение средней плотности осуществляли измерением линейных размеров штангенциркулем и взвешиванием образцов. Взвешивание производили с погрешностью до 0,01 г. Среднюю плотность образцов ($\rho_{\text{ср}}$), кг/м³, вычисляют по формуле.

$$\rho_{\text{ср}} = (m/V) \cdot 1000 \quad (8)$$

где, V – объем образца, см³

Определение предела прочности при сжатии керамического кирпича проводили по ГОСТ 530-2012 на образцах размерами 5x5x5 см на гидравлическом прессе марки ПГМ-100 МГ4А. Испытуемый кирпичный образец размером 5x5x5 см устанавливаем между верхней и нижней плитой. Зазор между плитой и образцом должен составлять 3-4 мм. После проведения испытаний автоматически вычисляются результаты предела прочности при сжатии $R_{\text{сж}}$ на экране прибора. Предел прочности кирпича при сжатии должен соответствовать данным таблицы №7 в ГОСТ 530-2012 [86].

2.3 Выводы по главе

1 С привлечением современных методов исследованы химико-минералогический состав используемого в экспериментах природного и техногенного сырья: известняка састюбинского месторождения, тугоплавкой глины ленгерского месторождения, лесса жанакушского месторождения, тефритобазальта Даубабинского месторождения, свинцового шлака завода АО «Южполиметалл», отходов угледобычи ленгерских шахт.

Установлено, что сырьевые материалы и техногенные продукты имеют достаточно стабильный состав, отходы пригодны для получения портландцемента и стеновой керамики по энерго- и ресурсосберегающим технологиям. Содержание вредных и нежелательных примесей находится пределах нормы.

3 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

3.1 Расчет малоэнергоёмких сырьевых смесей с использованием отходов угледобычи, тефритобазальтов и свинцовых шлаков

При проведении исследований по получению малоэнергоёмких клинкеров выполнены расчеты трехкомпонентных сырьевых смесей. Расчеты сырьевых смесей клинкеров производили по формулам С.Д. Огорокова [13-15]. При расчетах смесей использовали программы РССЗ [90]. После приведения химического состава исходных сырьевых материалов и добавок к 100% производили расчеты. Химический состав исходных сырьевых компонентов приведен в таблице 8.

Таблица 8 - Химический состав сырьевых компонентов

Материал	Химический состав, мас.%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	прочие	сумма
Известняк	2,76	0,26	0,38	53,70	0,40	0,07	41,89	0,54	100
Отход угледобычи	56,24	10,39	3,61	1,43	0,40	2,72	24,48	0,73	100
Тефритобазальт	45,70	16,27	9,50	10,8	4,03	0,06	5,37	8,27	100
Огарки	17,81	4,25	62,23	4,21	3,71	-	7,79	-	100
Свинцовый шлак	23,91	5,25	38,12	15,09	2,97	3,84	-	10,82	100

Выполнено несколько серий расчетов трехкомпонентных энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей с использованием известняка Састюбинского месторождения. В качестве глинистого компонента использовали отходы угледобычи ленгерских шахт и тефритобазальты Даубабинского месторождения. В качестве корректирующей добавки использовали свинцовый шлак и пиритные огарки.

Выполнены расчеты следующих партий сырьевых шихт:

- Известняк + отход угледобычи + огарки (таблицы 9-10);
- Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак (таблицы 11-12);
- Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак (таблицы 13-14);

При подборе составов сырьевых смесей коэффициент насыщения изменяли от 0,85 до 0,95, силикатный модуль от 2,0 до 3,0. При этом величина глиноземного модуля изменяется в зависимости от вида компонентов, силикатного модуля и КН от 0,9 до 3,87 [62, 91, 92].

В таблицах 9-10 приведены расчеты составов сырьевых смесей «известняк + отход угледобычи + огарки», в которых содержание отходов угледобычи составляет 17-21%. Отход угледобычи вносит в состав сырьевой смеси 4-5% угля. По данным расчетов, с увеличением коэффициента насыщения силикатный и глиноземный модуль изменяются. Теоретический удельный расход сырьевых материалов находится в пределах 1,65-1,69 т/т.

Повышение величины силикатного модуля от 2,0 до 3,0 приводит к постепенному снижению доли пиритных огарков от 5,42 до 1,44%. Глиноземный модуль возрастает от 0,72 до 1,68. Содержание трехкальцевого алюмината в клинкерах составляет 1,41-7,6% (таблицы 9-10). Эти клинкера пригодны для получения низкоалюминатных специальных сульфатостойких цементов, где в зависимости от вида цемента содержание C_3A может быть не более 3,5; 5,0 и 7%, содержание Al_2O_3 не более 5%, суммарное содержание C_3A и C_4AF не более 22% [62, 91, 92].

Трехкомпонентные сырьевые смеси «известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак» являются энергосберегающими, т.к. содержат 16,0-19,6 % отхода угледобычи и 2,4-9,0% свинцового шлака. Повышение величины силикатного модуля от 2,0 до 3,0 приводит к постепенному возрастанию глиноземного модуля от 0,75 до оптимальных 1,13-1,68. Удельный расход свинцового шлака на 1 т клинкера составляет 38-137 кг [62, 91, 92]. В составе шлака содержится до 4-5% оксида цинка (ZnO), который оказывает минерализующее действие на процесс обжига клинкера. Это позволит снизить температуру обжига клинкера, повысить производительность печей и уменьшить расход топлива. Содержание трехкальцевого алюмината в клинкерах составляет 1,92-8,08% (таблицы 11-12). Эти клинкера пригодны для получения общестроительных и специальных сульфатостойких цементов.

В трехкомпонентных сырьевых смесях «известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак» в качестве алюмосодержащего компонента используются отход угледобычи и тефритобазальт в соотношении 1:1, корректирующей добавкой являются свинцовые шлаки. В трехкомпонентных сырьевых смесях содержатся три нетрадиционных компонента, которые составляют в сумме около 25%. Эти сырьевые смеси должны быть наиболее эффективными с точки зрения энергосбережения. В зависимости от коэффициента насыщения и модулей удельный расход сырья на 1 т клинкера составляет 1525-1535 кг/т, что примерно на 100 кг ниже, чем в традиционных сырьевых смесях. Расход свинцового шлака составляет от 21 до 101 кг/т клинкера. С повышением силикатного модуля от 2,0 до 2,7 глиноземный модуль увеличивается с 0,82 до 1,53. Это приводит к увеличению содержания C_3A с 2,94 до 7,40%. На низкоалюминатных клинкерах можно получить специальные сульфатостойкие и дорожные портландцементы (таблицы 13-14) [62, 91, 92].

Таблица 9 - Химический состав малоэнергоемких трехкомпонентных сырьевых смесей и удельный расход сырья (Известняк + отход угледобычи + огарки)

Смеси	Состав сырьевой смеси, мас.%			Удельный расход сырья, т/т клинкера			КН	Модули		Химический состав сырьевой смеси, мас.%							
	Извест- няк	Отход угле- добычи	Огарки	Извест- няк	Отход угле- добычи	Огарки		n	p	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	прочие	ппп
1	75,61	18,97	5,42	1,177	0,295	0,084	0,85	2,0	0,72	14,42	3,03	4,18	40,78	1,00	0,23	0,59	35,77
2	76,03	19,55	4,42	1,188	0,305	0,069	0,85	2,2	0,85	14,58	3,05	3,58	40,98	0,97	0,23	0,61	36,00
3	76,55	20,25	3,19	1,202	0,318	0,050	0,85	2,5	1,08	14,77	3,08	2,83	41,23	0,93	0,24	0,63	36,29
4	76,84	20,65	2,51	1,209	0,325	0,040	0,85	2,7	1,28	14,88	3,09	2,42	41,36	0,91	0,24	0,64	36,45
5	77,21	21,14	1,65	1,219	0,334	0,026	0,85	3,0	1,64	15,02	3,11	1,89	41,54	0,89	0,24	0,66	36,65
6	76,74	18,07	5,19	1,199	0,282	0,081	0,90	2,0	0,72	13,92	2,93	4,03	41,34	0,99	0,22	0,56	36,00
7	77,16	18,62	4,22	1,210	0,292	0,066	0,90	2,2	0,85	14,07	2,96	3,44	41,54	0,97	0,22	0,58	36,22
8	77,68	19,29	3,03	1,223	0,304	0,048	0,90	2,5	1,09	14,25	2,98	2,72	41,78	0,93	0,23	0,60	36,50
9	77,96	19,66	2,37	1,231	0,310	0,038	0,90	2,7	1,29	14,35	3,00	2,32	41,92	0,91	0,23	0,61	36,66
10	78,33	20,13	1,54	1,240	0,319	0,024	0,90	3,0	1,66	14,48	3,01	1,81	42,09	0,89	0,24	0,63	36,85
11	77,17	17,73	5,09	1,207	0,277	0,080	0,92	2,0	0,73	13,74	2,90	3,97	41,55	0,99	0,22	0,55	36,08
12	77,59	18,26	4,14	1,218	0,287	0,065	0,92	2,2	0,86	13,88	2,92	3,39	41,75	0,96	0,22	0,57	36,31
13	78,11	18,92	2,98	1,232	0,289	0,047	0,92	2,5	1,09	14,05	2,94	2,68	42,00	0,93	0,23	0,59	36,58
14	78,39	19,28	2,32	1,239	0,305	0,037	0,92	2,7	1,29	14,15	2,96	2,28	42,13	0,91	0,23	0,60	36,74
15	78,75	19,74	1,50	1,249	0,313	0,024	0,92	3,0	1,66	14,27	2,98	1,78	42,30	0,89	0,23	0,61	36,93
16	77,80	17,23	4,97	1,220	0,270	0,078	0,95	2,0	0,73	13,46	2,85	3,88	41,86	0,99	0,21	0,54	36,21
17	78,21	17,75	4,03	1,230	0,279	0,063	0,95	2,2	0,86	13,60	2,87	3,31	42,06	0,96	0,22	0,55	36,43
18	78,72	18,39	2,88	1,244	0,290	0,046	0,95	2,5	1,10	13,77	2,89	2,62	42,30	0,93	0,22	0,57	36,70
19	79,01	18,74	2,25	1,251	0,297	0,036	0,95	2,7	1,30	13,86	2,90	2,23	42,44	0,91	0,23	0,58	36,85
20	79,37	19,19	1,44	1,261	0,305	0,023	0,95	3,0	1,68	13,98	2,92	1,74	42,61	0,89	0,23	0,60	37,04

Таблица 10 - Химико-минералогический состав клинкеров на основе малоэнергоёмких трехкомпонентных сырьевых смесей (Известняк + отход угледобычи + огарки)

Смеси	Химический состав клинкера, мас. %							КН	Модули		Минералогический состав, мас. %			
	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
1	22,45	4,71	6,51	63,50	1,56	0,35	0,92	0,85	2,0	0,72	46,86	29,03	1,41	19,80
2	22,78	4,77	5,59	64,04	1,52	0,36	0,95	0,85	2,2	0,85	47,54	29,46	3,13	17,93
3	23,19	4,83	4,44	64,71	1,47	0,37	0,99	0,85	2,5	1,08	48,38	29,99	5,25	13,50
4	23,41	4,87	3,80	65,59	1,44	0,38	1,01	0,85	2,7	1,28	48,85	30,29	6,44	11,55
5	23,70	4,92	2,99	65,57	1,40	0,39	1,04	0,85	3,0	1,64	49,45	30,67	7,95	9,09
6	21,76	4,58	6,29	64,59	1,55	0,34	0,88	0,90	2,0	0,72	57,80	18,78	1,44	19,12
7	22,06	4,63	5,39	65,13	1,51	0,35	0,91	0,90	2,2	0,85	58,61	19,05	3,10	16,38
8	22,44	4,70	4,28	65,80	1,47	0,36	0,94	0,90	2,5	1,09	59,62	19,38	5,17	13,01
9	22,66	4,73	3,66	66,18	1,44	0,37	0,97	0,90	2,7	1,29	60,18	19,57	6,30	11,12
10	22,93	4,77	2,87	66,66	1,41	0,38	0,99	0,90	3,0	1,66	60,90	19,81	7,76	8,72
11	21,49	4,54	6,21	65,01	1,55	0,34	0,86	0,92	2,0	0,73	61,99	14,86	1,47	18,87
12	21,79	4,58	5,32	65,55	1,51	0,35	0,89	0,92	2,2	0,86	62,85	15,07	3,08	16,17
13	22,16	4,64	4,22	66,22	1,47	0,36	0,93	0,92	2,5	1,09	63,91	15,33	5,12	12,83
14	22,37	4,68	3,61	66,60	1,44	0,36	0,95	0,92	2,7	1,29	64,51	15,48	6,26	10,97
15	22,63	4,72	2,83	67,07	1,41	0,37	0,97	0,92	3,0	1,66	65,27	15,66	7,69	8,60
16	21,10	4,46	6,09	65,62	1,55	0,34	0,84	0,95	2,0	0,73	68,08	9,15	1,46	18,51
17	21,39	4,51	5,21	66,16	1,51	0,4	0,87	0,95	2,2	0,86	69,01	9,28	3,09	15,84
18	21,75	4,57	4,13	66,83	1,47	0,35	0,90	0,95	2,5	1,10	70,16	9,44	5,09	12,55
19	21,95	4,60	3,53	67,20	1,44	0,36	0,92	0,95	2,7	1,30	70,80	9,53	6,19	10,73
20	22,20	4,64	2,76	67,68	1,41	0,37	0,95	0,95	3,0	1,68	71,62	9,64	7,60	8,39

Таблица 11 - Химический состав малоэнергоемких трехкомпонентных сырьевых смесей и удельный расход сырья (Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак)

Смеси	Состав сырьевой смеси, мас.%			Удельный расход сырья, т/т клинкера			КН	Модули		Химический состав сырьевой смеси, мас.%							
	Известняк	Отход угледобычи	Свинцовый шлак	Известняк	Отход угледобычи	Свинцовый шлак		n	p	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	прочие	ппп
1	74,26	16,72	9,02	1,130	0,254	0,137	0,85	2,0	0,75	14,49	3,13	4,12	41,09	1,33	0,21	1,37	34,26
2	74,93	17,71	7,36	1,149	0,272	0,113	0,85	2,2	0,88	14,66	3,13	3,52	41,24	1,24	0,22	1,24	34,78
3	75,76	18,93	5,30	1,173	0,293	0,082	0,85	2,5	1,12	14,82	3,14	2,79	41,41	1,13	0,23	1,09	35,41
4	76,22	19,61	4,17	1,186	0,305	0,065	0,85	2,7	1,31	14,91	3,14	2,38	41,51	1,06	0,23	1,00	35,75
5	76,80	20,46	2,74	1,204	0,321	0,043	0,85	3,0	1,68	15,04	3,14	1,87	41,63	0,99	0,24	0,89	36,20
6	75,45	15,91	8,63	1,153	0,243	0,132	0,90	2,0	0,76	13,99	3,03	3,97	41,64	1,31	0,20	0,30	34,56
7	76,11	16,86	7,02	1,172	0,260	0,108	0,90	2,2	0,89	14,13	3,03	3,39	41,79	1,22	0,21	1,18	35,05
8	76,93	18,03	5,05	1,196	0,280	0,078	0,90	2,5	1,13	14,29	3,04	2,68	41,96	1,11	0,22	1,61	35,66
9	77,38	18,67	3,95	1,209	0,292	0,062	0,90	2,7	1,32	14,38	3,04	2,29	42,06	1,05	0,23	0,95	36,00
10	77,95	19,49	2,56	1,226	0,307	0,040	0,90	3,0	1,69	14,50	3,04	1,79	42,18	0,98	0,23	0,85	36,43
11	75,90	15,60	8,49	1,162	0,239	0,130	0,92	2,0	0,76	13,80	2,99	3,91	41,85	1,30	0,20	1,28	34,67
12	76,56	16,54	6,90	1,181	0,255	0,106	0,92	2,2	0,89	13,93	2,99	3,34	41,99	1,21	0,21	1,16	35,16
13	77,37	17,68	4,94	1,204	0,275	0,077	0,92	2,5	1,13	14,09	3,00	2,64	42,17	1,11	0,22	1,01	35,76
14	77,82	18,32	3,87	1,218	0,287	0,061	0,92	2,7	1,33	14,18	3,00	2,25	42,27	1,05	0,22	0,93	36,09
15	77,38	19,12	2,49	1,235	0,301	0,039	0,92	3,0	1,70	14,29	3,00	1,76	42,39	0,98	0,23	0,83	36,52
16	76,56	15,16	8,28	1,175	0,233	0,127	0,95	2,0	0,76	13,52	2,94	3,83	42,15	1,29	0,20	1,25	34,83
17	77,22	16,07	6,71	1,194	0,248	0,104	0,95	2,2	0,90	13,65	2,94	3,26	42,30	1,21	0,21	1,13	35,31
18	78,01	17,19	4,80	1,217	0,268	0,075	0,95	2,5	1,14	13,80	2,94	2,58	42,47	1,10	0,22	0,98	35,90
19	78,45	17,80	3,74	1,230	0,279	0,059	0,95	2,7	1,33	13,89	2,94	2,20	42,57	1,05	0,22	0,90	36,23
20	79,01	18,59	2,40	1,247	0,293	0,038	0,95	3,0	1,71	14,00	2,95	1,72	42,69	0,97	0,23	0,80	36,64

Таблица 12 - Химико-минералогический состав клинкеров на основе малоэнергоёмких трехкомпонентных сырьевых смесей (Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак)

Сме- си	Химический состав клинкера, мас. %							КН	Модули		Минералогический состав, мас. %			
	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
1	22,05	4,75	6,27	62,51	2,02	0,32	2,08	0,85	2,0	0,75	46,01	28,51	1,92	19,06
2	22,44	4,80	5,40	63,23	1,89	0,33	1,90	0,85	2,2	0,88	46,83	29,03	3,54	16,41
3	22,94	4,86	4,32	64,11	1,74	0,35	1,68	0,85	2,5	1,12	47,86	29,67	5,53	13,13
4	23,21	4,89	3,71	64,61	1,66	0,36	1,56	0,85	2,7	1,31	48,43	30,03	6,65	11,28
5	23,57	4,93	2,93	65,25	1,55	0,38	1,40	0,85	3,0	1,68	49,17	30,49	8,08	8,90
6	21,38	4,63	6,06	63,63	2,00	0,31	1,99	0,90	2,0	0,76	56,80	18,46	1,96	18,42
7	21,75	4,67	5,22	64,34	1,88	0,33	1,82	0,90	2,2	0,89	57,78	18,78	3,49	15,87
8	22,21	4,72	4,17	65,22	1,73	0,34	1,61	0,90	2,5	1,13	59,00	19,19	5,41	12,67
9	22,47	4,75	3,58	65,72	1,65	0,35	1,49	0,90	2,7	1,32	59,69	19,41	6,49	10,88
10	22,81	4,78	2,82	66,35	1,54	0,37	1,33	0,90	3,0	1,69	60,57	19,70	7,86	8,57
11	21,12	4,58	5,98	64,06	1,99	0,31	1,96	0,92	2,0	0,76	60,93	14,60	1,96	18,18
12	21,48	4,62	5,15	64,76	1,87	0,32	1,79	0,92	2,2	0,89	61,97	14,80	3,48	15,65
13	21,94	4,67	4,11	65,64	1,73	0,34	1,58	0,92	2,5	1,13	63,27	15,18	5,38	12,49
14	22,19	4,69	3,52	66,14	1,64	0,35	1,46	0,92	2,7	1,33	64,00	15,35	6,43	10,70
15	22,51	4,73	2,77	66,77	1,54	0,36	1,31	0,92	3,0	1,70	64,93	15,58	7,82	8,42
16	20,75	4,51	5,87	64,68	1,98	0,31	1,91	0,95	2,0	0,76	66,95	8,99	1,97	17,84
17	21,10	4,54	5,05	65,38	1,86	0,32	1,75	0,95	2,2	0,90	68,07	9,15	3,44	15,35
18	21,53	4,59	4,02	66,26	1,72	0,34	1,54	0,95	2,5	1,14	69,47	9,34	5,32	12,22
19	21,78	4,62	3,45	66,75	1,64	0,35	1,42	0,95	2,7	1,33	70,25	9,45	6,37	10,48
20	22,09	4,65	2,71	67,38	1,54	0,36	1,27	0,95	3,0	1,71	71,26	9,59	7,71	8,23

Таблица 13 - Химический состав малоэнергоемких трехкомпонентных сырьевых смесей и удельный расход сырья «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт 1:1)+ свинцовый шлак»

Смеси	Состав сырьевой смеси, мас.%			Удельный расход сырья, т/т клинкера			КН	Модули		Химический состав сырьевой смеси, мас.%							
	Известняк	Отход угледобычи + тефритобазальт	Свинцовый шлак	Известняк	Отход угледобычи+тефритобазальт	Свинцовый шлак		n	p	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	прочие	ппп
1	73,70	19,57	6,73	1,102	0,293	0,101	0,85	2,0	0,82	14,49	3,28	3,96	41,28	1,81	0,17	1,87	33,14
2	74,34	20,73	4,93	1,119	0,312	0,074	0,85	2,2	0,98	14,63	3,30	3,35	41,43	1,75	0,18	1,77	33,59
3	75,13	22,16	2,71	1,141	0,336	0,041	0,85	2,5	1,27	14,81	3,32	2,61	41,62	1,67	0,18	1,65	34,13
4	75,56	22,95	1,49	1,152	0,350	0,023	0,85	2,7	1,51	14,90	3,33	2,19	41,73	1,63	0,19	1,59	34,43
5	74,92	18,63	6,45	1,126	0,280	0,097	0,90	2,0	0,83	13,98	3,18	3,81	41,82	1,77	0,17	1,78	33,49
6	75,55	19,74	4,71	1,143	0,299	0,071	0,90	2,2	0,98	14,12	3,19	3,23	41,97	1,71	0,17	1,69	33,92
7	76,32	21,1	2,57	1,164	0,322	0,039	0,90	2,5	1,27	14,28	3,21	2,51	42,16	1,64	0,18	1,57	34,45
8	76,75	21,86	1,39	1,176	0,335	0,021	0,90	2,7	1,52	14,37	3,22	2,11	42,27	1,60	0,18	1,51	34,74
9	75,38	18,27	6,35	1,136	0,275	0,096	0,92	2,0	0,83	13,79	3,14	3,76	42,02	1,75	0,17	1,75	33,62
10	76,01	19,36	4,63	1,152	0,294	0,070	0,92	2,2	0,99	13,92	3,15	3,18	42,18	1,69	0,17	1,66	34,05
11	76,78	20,70	2,52	1,173	0,316	0,039	0,92	2,5	1,28	14,08	3,17	2,47	42,37	1,62	0,18	1,54	34,57
12	77,20	21,44	1,36	1,185	0,329	0,021	0,92	2,7	1,52	14,17	3,17	2,08	42,47	1,58	0,18	1,48	34,68
13	76,06	17,74	6,20	1,149	0,268	0,094	0,95	2,0	0,83	13,52	3,08	3,68	42,32	1,73	0,17	1,70	33,81
14	76,68	18,81	4,51	1,166	0,286	0,069	0,95	2,2	0,99	13,64	3,09	3,11	42,48	1,67	0,17	1,61	34,23
15	77,44	20,12	2,45	1,187	0,308	0,037	0,95	2,5	1,28	13,80	3,11	2,41	42,66	1,60	0,18	1,50	34,75
16	77,86	20,8	1,30	1,198	0,321	0,020	0,95	2,7	1,53	13,88	3,11	2,03	42,77	1,56	0,18	1,44	35,03

Таблица 14 - Химико-минералогический состав клинкеров на основе малоэнергоёмких трехкомпонентных сырьевых смесей «Известняк + (отход угледобычи+тефритобазальт 1:1) + свинцовый шлак»

Смеси	Химический состав клинкера, мас. %							КН	Модули		Минералогический состав, мас.%			
	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
1	21,67	4,91	5,92	61,74	2,71	0,26	2,79	0,85	2,0	0,82	45,21	28,02	2,94	17,99
2	22,03	4,97	5,05	62,39	2,63	0,27	2,67	0,85	2,2	0,98	45,96	28,49	4,58	15,35
3	22,48	5,03	3,96	63,19	2,54	0,28	2,51	0,85	2,5	1,27	46,90	29,08	6,60	12,03
4	22,73	5,07	3,35	63,64	2,49	0,29	2,42	0,85	2,7	1,51	47,43	29,41	7,73	10,18
5	21,02	4,78	5,73	62,87	2,66	0,25	2,68	0,90	2,0	0,83	55,85	18,15	2,92	17,41
6	21,37	4,83	4,88	63,52	2,59	0,26	2,56	0,90	2,2	0,98	56,75	18,45	4,50	14,83
7	21,79	4,89	3,82	64,32	2,50	0,28	2,40	0,90	2,5	1,27	57,88	18,82	6,46	11,61
8	22,03	4,93	3,23	64,77	2,45	0,28	2,32	0,90	2,7	1,52	58,50	19,03	7,57	9,82
9	20,78	4,73	5,66	63,31	2,64	0,25	2,64	0,92	2,0	0,83	59,93	14,37	2,90	17,20
10	21,11	4,78	4,82	63,95	2,57	0,26	2,51	0,92	2,2	0,99	60,89	14,60	4,46	14,65
11	21,53	4,84	3,77	64,75	2,48	0,27	2,36	0,92	2,5	1,28	62,08	14,89	6,41	11,46
12	21,76	4,87	3,19	65,20	2,43	0,28	2,28	0,92	2,7	1,52	62,75	15,06	7,47	9,70
13	20,42	4,65	5,56	63,94	2,61	0,25	2,57	0,95	2,0	0,83	65,88	8,85	2,86	16,90
14	20,74	4,70	4,73	64,58	2,54	0,26	2,45	0,95	2,2	0,99	66,91	9,00	4,40	14,38
15	21,14	4,76	3,70	65,38	2,45	0,27	2,30	0,95	2,5	1,28	68,20	9,18	6,32	11,24
16	21,36	4,79	3,12	65,83	2,40	0,28	2,22	0,95	2,7	1,53	68,92	9,28	7,40	9,48

Таким образом, в разработанных малоэнергоёмких сырьевых смесях с известняком замена огарков свинцовым шлаком в количестве 5-7% должна оказывать минерализующее действие на процессы образования клинкерных минералов, спекание клинкеров должно завершаться при пониженных температурах, содержание несвязанного СаО понижаться. Тефритобазальт, вводимый в количестве 9-11% 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 100-150°С ниже, чем в традиционных сырьевых смесях, обжигаемых при 1450°С. Введение в сырьевые смеси 9-11% отходов угледобычи ленгерских шахт, содержащих до 15-17% угля, позволит дополнительно на 3-4 % снизить расход форсуночного топлива при обжиге клинкера [62, 91, 92].

3.2 Исследование зависимости химико-минералогического состава клинкеров от вида сырья, коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей

Выполненные расчеты составов сырьевых смесей из различного техногенного сырья, отходов промышленности позволили установить общие закономерности зависимостей химико-минералогического состава клинкеров общестроительных цементов от вида используемого сырья, коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей.

Установлены зависимости влияния силикатного модуля на величину глиноземного модуля и содержание C_3A в сырьевых смесях «Известняк + отход угледобычи + огарки» при $КН=0,92$. Как показали исследования, отходы угледобычи в количествах 17,7-19,7% и пиритные огарки 1,5-5,0% оказывают существенное влияние на модульные характеристики клинкеров и его минералогию. С повышением величины силикатного модуля от 2,0 до 3,0 содержание отхода угледобычи в сырьевой смеси возрастает с 17,7% до 19,7%, а содержание пиритных огарков наоборот, снижается с 5,09% до 1,5%. Повышение силикатного модуля от 2,0 до 3,0 способствует увеличению глиноземного модуля с 0,73 до 1,66, содержание трехкальциевого алюмината увеличивается с 1,47 до 7,69%, содержание C_4AF снижается с 18,87 до 8,60%, суммарное содержание минералов-плавней снижается с 20,34 до 16,29% [62, 91, 92].

Сырьевые смеси «Известняк+отход угледобычи+огарки» № 1, 2, 6, 7, 11, 12, 16 и 17 содержат не более 3,5% C_3A , не более 5% Al_2O_3 и пригодны для получения сульфатостойких портландцементов ЦЕМ I СС по ГОСТу 22264-2013 (таблица 10). Сырьевые смеси № 3, 4, 8, 9, 13, 14, 18 и 19 (таблица 10) содержат не более 7% C_3A , 5% Al_2O_3 и 5% MgO , сумма (C_3A и C_4AF) <22% и они пригодны для получения клинкеров сульфатостойких шлакопортландцементов ЦЕМ III/A СС.

На рисунке 15 показана зависимость содержания алита в клинкерах от величины $КН$ и силикатного модуля в сырьевых смесях «Известняк + отход угледобычи + огарки».

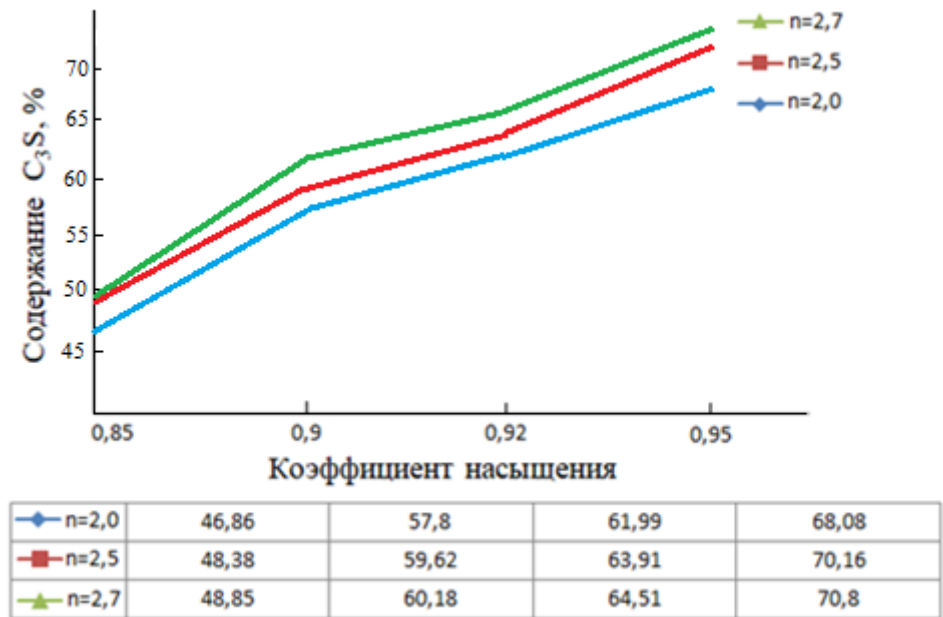


Рисунок 15 - Зависимость содержания алита в клинкерах от величины КН и силикатного модуля в сырьевых смесях «Известняк + отход угледобычи + огарки»

С увеличением величины коэффициента насыщения и силикатного модуля повышается содержание трехкальциевого силиката. При силикатном модуле $n=2,0$ с увеличением величины КН от 0,85 до 0,95 содержание алита увеличивается от 46,86% до 68,08%. При силикатном модуле $n=2,5$ с увеличением величины КН от 0,85 до 0,95 содержание алита увеличивается от 48,38% до 70,16%.

Установлена зависимость влияния силикатного модуля на величину глиноземного модуля и содержание C_3A в сырьевых смесях «Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак» при КН=0,92. Как показали исследования, отходы угледобычи в количестве 15,6-19,1% и свинцовый шлак 2,5-8,5% оказывают существенное влияние на модульные характеристики клинкеров и минералогический состав. С повышением величины силикатного модуля от 2,0 до 3,0 содержание отхода угледобычи в сырьевой смеси возрастает с 15,6% до 19,1%, а содержание свинцового шлака наоборот, снижается с 8,5% до 2,5%. Повышение силикатного модуля от 2,0 до 3,0 способствует увеличению глиноземного модуля с 0,76 до 1,70, содержание трехкальциевого алюмината увеличивается с 1,96 до 7,82%, содержание C_4AF снижается с 18,18 до 8,42%, суммарное содержание минералов-плавней снижается с 20,14 до 16,24% [62, 91, 92].

Сырьевые смеси «Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак» №1, 6, 7, 11, 12, 16 и 17 содержат не более 3,5% C_3A , не более 5% Al_2O_3 и пригодны для получения сульфатостойких портландцементов ЦЕМ I СС по ГОСТу 22266-2013 [79] (таблица 12) [62, 91, 92].

Сырьевая смесь №2 (таблица 12) пригодна для получения клинкеров сульфатостойких портландцементов с минеральной добавкой ЦЕМ II/A–III СС,

ЦЕМ II/B–III СС, ЦЕМ II/A–II СС, ЦЕМ II/A–К СС. Эти клинкера содержат не более 5% C_3A , 5% Al_2O_3 и 5% MgO . Сырьевые смеси №4, 8, 9, 13, 14, 17, 18, 19 (таблица 12) содержат не более 7 % C_3A , 5% Al_2O_3 и 5% MgO , сумма (C_3A и C_4AF) <22% и они пригодны для получения клинкеров сульфатостойких шлакопортландцементов ЦЕМ III/A СС [62, 91, 92].

На рисунке 16 показана зависимость содержания алита в клинкерах от величины КН и силикатного модуля в сырьевых смесях «Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак».

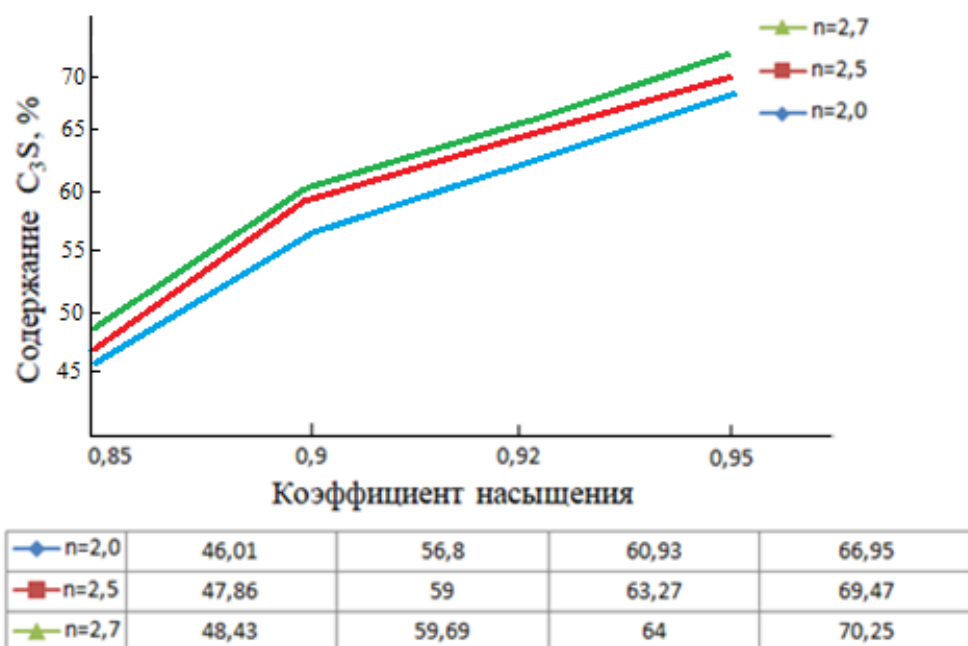


Рисунок 16 - Зависимость содержания алита в клинкерах от величины КН и силикатного модуля в сырьевых смесях «Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак»

С увеличением величины КН и силикатного модуля повышается содержание алита. При силикатном модуле $n=2,0$ с увеличением величины КН от 0,85 до 0,95 содержание алита увеличивается от 46,01% до 66,95%. Аналогично и при $n=2,5$, $n=2,7$.

Установлены зависимости влияния силикатного модуля на величину глиноземного модуля и содержание C_3A в сырьевых смесях «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт 1:1) + свинцовый шлак» при $КН=0,92$. Как показали исследования, отходы угледобычи+тефритобазальт 1:1 в количестве 18,3-21,4% и свинцовый шлак 1,3-6,3% оказывают существенное влияние на модульные характеристики клинкеров и минералогический состав. С повышением величины силикатного модуля от 2,0 до 2,7 содержание отхода угледобычи+тефритобазальта 1:1 в сырьевой смеси возрастает с 18,2% до 21,4%, а содержание свинцового шлака наоборот, снижается с 6,35% до 1,36%. Повышение силикатного модуля от 2,0 до 2,7 способствует увеличению глиноземного модуля с 0,83 до 1,52, содержание трехкальциевого алюмината

возрастает с 2,90 до 7,47%, содержание C_4AF снижается с 17,2 до 9,7%, суммарное содержание минералов-плавней снижается с 20,1 до 17,17%.

Клинкера из сырьевой смеси «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак» №1, 5, 9 и 13 содержат не более 3% C_3A и пригодны для получения клинкеров сульфатостойких портландцементов ЦЕМ I СС. Клинкера из сырьевых смесей № 2, 6, 10 и 14 содержат не более 5 % C_3A , 5 % Al_2O_3 и 5 % MgO и пригодны для получения сульфатостойких портландцементов с минеральными добавками ЦЕМ II/A-III СС, ЦЕМ II/B-III СС, ЦЕМ II/A-II СС, ЦЕМ II A-K СС (таблица 14). Клинкера из сырьевой смеси №3, 7, 11 и 15 содержат не более 5% C_3A , 5% Al_2O_3 и 5% MgO , сумма (C_3A и C_4AF) <22% и они пригодны для получения клинкеров сульфатостойких шлакопортландцементов ЦЕМ III/A СС (таблица 14) [62, 91, 92].

На рисунке 17 показана зависимость содержания алита в клинкерах от величины КН и силикатного модуля.

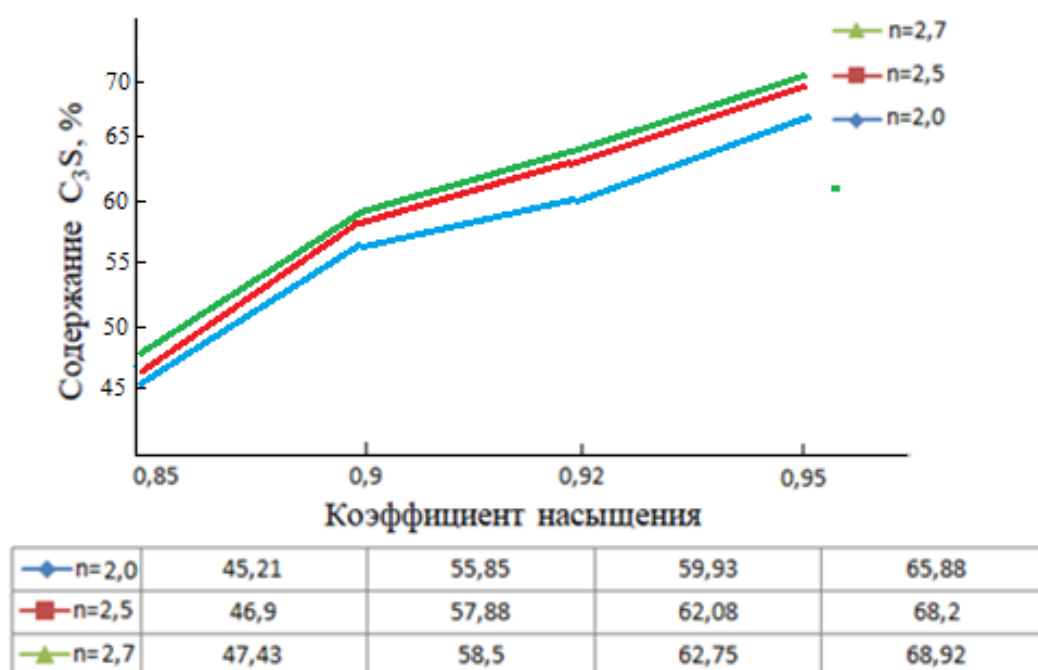


Рисунок 17 - Зависимость содержания алита в клинкерах от величины КН и силикатного модуля «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт 1:1) + свинцовый шлак»

С увеличением величины КН и силикатного модуля содержание трехвалентного силиката повышается, соответственно снижается содержание минералов - плавней. Таким образом, установлена закономерность влияния вида и дозировки нетрадиционных материалов – отхода угледобычи и тефритобазальта на модульные характеристики, химико-минералогический и вещественный состав сырьевых смесей, содержащих свинцовый шлак, тефритобазальт и отходы угледобычи.

3.3 Влияние химического состава смесей, КН и модулей на процессы связывания СаО в клинкерные минералы

Из вышеуказанных природных сырьевых и техногенных материалов, предварительно размолотых до остатка на сите №008 10-15%, были приготовлены сырьевые смеси. Из указанных смесей формовались таблетки диаметром 2 см и высотой 1,0-1,5 см при давлении формования 20 МПа. Обжиг таблеток проводился в лабораторной электропечи при температурах 1300-1450°C. Изотермическая выдержка при указанных температурах составляла 30 мин [93, 129, 130].

Обожженные таблетки размалывались для определения свободного оксида кальция, выполнения рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. Количественное содержание свободного оксида кальция в клинкерах определяли этилово-глицератным методом [94]. В таблице 15 представлено влияние температуры обжига на содержание свободного оксида кальция в полученных клинкерах.

Таблица 15 - Влияние температуры обжига на содержание свободного оксида кальция в полученных клинкерах

Смеси	Состав сырьевой смеси, мас.%						Модули			Содержание СаО _{св} , %, при температуре обжига, °С			
	Известняк	Отход угледобычи	Огарки	Углеотход + тефрито-базальт (1:1)	Свинцовый шлак	Лесс	КН	n	p	1300	1350	1400	1450
Традиционная сырьевая смесь													
Трад	78,3	-	1,35	-	-	20,3	0,90	2,5	1,69	8,62	6,35	3,51	1,69
Энерго- и ресурсосберегающие сырьевые смеси													
1	78,11	18,92	2,98	-	-	-	0,92	2,5	1,09	10,22	5,38	3,29	1,47
2	76,93	18,03	-	-	5,05	-	0,90	2,5	1,13	5,94	1,74	1,30	0,98
3	77,37	17,68	-	-	4,94	-	0,92	2,5	1,13	7,12	1,62	1,54	1,25
4	75,13	-	-	22,16	2,71	-	0,85	2,5	1,27	2,24	0,93	0,56	0,34
5	76,32	-	-	21,1	2,57	-	0,90	2,5	1,27	2,51	1,39	1,07	0,67
6	75,38	-	-	18,27	6,35	-	0,92	2,0	0,83	1,18	1,04	0,61	0,29
7	76,78	-	-	20,70	2,52	-	0,92	2,5	1,28	2,77	1,77	1,25	0,74
8	77,44	-	-	20,12	2,45	-	0,95	2,5	1,28	3,82	1,85	1,42	0,88

Массовая доля ZnO в составе сырьевой шихты составляет около 0,25 %, PbO - 0,025%, а CuO - 0,05 %. Этих количеств указанных веществ вполне достаточно для минерализующего действия на обжиг, снижения температуры спекания, для улучшения свойств жидкой фазы клинкера, для оказания модифицирующего действия на микроструктуру клинкерных фаз. Это подтверждено снижением температура обжига с традиционных 1450 °С до 1300 °С в разработанных нами составах смесей (таблица 15). В клинкере состава №6, содержащим 6,35 % свинцового шлака при 1300 °С достигается полное

завершение процессов связывания CaO в клинкерные минералы ($\text{CaO}_{\text{своб}} = 1,18\%$), в составах №2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 полное связывание CaO достигается при температуре 1350°C . По данным таблице 25 процесс связывания CaO в клинкерные минералы в смесях 1-14 и 2-16, содержащих 3,41 и 5,06 % свинцового шлака, завершается соответственно при 1400°C ($\text{CaO}_{\text{своб}} = 1,9\%$) и при 1350°C ($\text{CaO}_{\text{своб}} = 0,2\%$). Результаты термодинамических расчетов также подтверждают вышеизложенное.

На рисунке 18 показана зависимость усвоения CaO в сырьевых смесях от компонентного состава и температуры обжига.

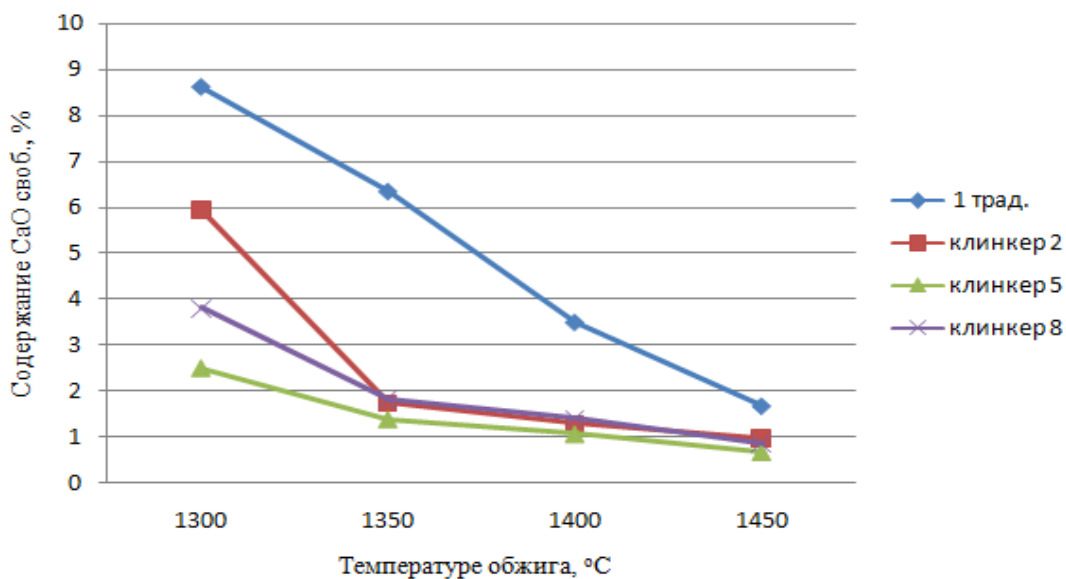


Рисунок 18 - Зависимость усвоения CaO в сырьевых смесях от компонентного состава и температуры обжига

При обжиге сырьевой смеси из традиционного сырья «Известняк + лесс + огарки» при $\text{КН}=0,9$ процесс клинкерообразования завершился при максимальной температуре 1450°C , содержание CaO свободного составляло 1,69%. При обжиге традиционной сырьевой смеси №1 при температурах $1300-1400^{\circ}\text{C}$ достаточного усвоения оксида кальция не достигается, содержание CaO свободного в клинкере превышает норму и составляет 3,51-8,62%. Только при температуре 1450°C процесс обжига традиционной смеси завершается и содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ соответствует нормам.

Клинкерообразование в сырьевой смеси №1 с $\text{КН}=0,92$ содержащей ~19% углеотходов, завершается при традиционной температуре 1450°C , содержание $\text{CaO}_{\text{св}}=1,47\%$. Но эта сырьевая смесь является энергосберегающей, так как содержит около 19% углеотходов. С углеотходами в состав смеси вводится примерно 4-5% угля, что позволяет уменьшить удельный расход топлива при обжиге. При обжиге сырьевых смесей №2 и 3 (таблица 15) из нетрадиционного сырья «Известняк+отход угледобычи+свинцовый шлак» с $\text{КН}=0,90$ и $0,92$ и силикатным модулем 2,5 процессы клинкерообразования завершаются при

1350°C, т.е. на 100°C ниже традиционной. Содержание свободного оксида кальция при 1350°C составляло 1,62-1,74%. Это свидетельствует об интенсивном связывании СаО в клинкерные минералы за счет введения около 5 % свинцовых шлаков, содержащих минерализующий компонент – оксид цинка [95, 96, 129, 130].

Сырьевые смеси №4, 5, 7 и 8 содержат 20-22% углеотходов с базальтом и 2,5-2,7% свинцового шлака. Процесс клинкерообразования в этих смесях завершается при 1350°C. Содержание СаО_{св} составляет 1,39-1,85%. Установлено, что величина силикатного модуля оказывает большее влияние на процесс связывания СаО в клинкерных минералах, чем величина КН. Так в сырьевой смеси №6 при n=2,0 содержание свинцового шлака резко увеличивается по сравнению с сырьевой смесью с n=2,5 и составляет 6,35%. В результате в состав сырьевой смеси №6 вносится в 2-2,5 раза больше оксида цинка, который оказывает сильное минерализующее действие и эта сырьевая смесь обжигается значительно легче, чем сырьевая смесь №4, 5 или №7, 8. Так сырьевая смесь №6 уже при 1300°C содержит минимальное количество СаО_{св}=1,04%. С повышением температуры обжига до 1400-1450°C содержание несвязанного СаО снижается до 0,29-0,61% [95, 96, 129, 130]. Величина коэффициента насыщения в этих смесях оказывает заметное влияние на процесс клинкерообразования. С повышением КН монотонно увеличивается содержание СаО_{св} в клинкерах при исследованных температурах обжига.

Таким образом, процесс спекания клинкера существенным образом зависит от содержания свинцового шлака: увеличение содержания шлака ускоряет процессы и снижает температуру обжига клинкера. Полученные результаты свидетельствуют о том, что имеется возможность получить малоэнергоёмкие клинкера при температурах 1300-1350°C. Это приводит к экономии расхода топлива на обжиг и экономии традиционного сырья для производства цемента. В таблице 16 показаны результаты химического и минералогического анализа состава клинкеров.

Таблица 16 - Химический и расчетный минералогический состав клинкеров

Смеси	КН	Модули		Химический состав клинкера, мас. %								Расчетный минералогический состав, мас.%			
		n	p	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	прочие	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
традицион.	0,90	2,5	1,68	21,78	5,47	3,24	65,05	1,51	0,27	2,68	57,85	18,82	5,97	6,53	
1	0,92	2,5	1,09	22,16	4,64	4,22	66,22	1,47	0,36	0,93	63,91	15,33	5,12	12,83	
2	0,90	2,5	1,13	22,21	4,72	4,17	65,22	1,73	0,34	1,61	59,00	19,19	5,41	12,67	
3	0,92	2,5	1,13	21,94	4,67	4,11	65,64	1,73	0,34	1,58	63,27	15,18	5,38	12,49	
4	0,85	2,5	1,27	22,48	5,03	3,96	63,19	2,54	0,28	2,51	46,90	29,08	6,60	12,03	
5	0,90	2,5	1,27	21,79	4,89	3,82	64,32	2,50	0,28	2,40	57,88	18,82	6,46	11,61	
6	0,92	2,0	0,83	20,78	4,73	5,66	63,31	2,64	0,25	2,64	59,93	14,37	2,90	17,20	
7	0,92	2,5	1,28	21,53	4,84	3,77	64,75	2,48	0,27	2,36	62,08	14,89	6,41	11,46	
8	0,95	2,5	1,28	21,14	4,76	3,70	65,38	2,45	0,27	2,30	68,20	9,18	6,32	11,24	

В сырьевой смеси «Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак» с увеличением КН от 0,90 до 0,92 при одинаковом $n=2,5$ и $p=1,13$ содержание трехкальцевого силиката увеличивается с 59,0 до 63,97%, и наоборот - содержание двухкальцевого силиката уменьшается с 19,19 до 15,18%. При этом содержание C_3A и C_4AF не изменяются. График зависимости содержания C_3S и C_2S от величины КН при одинаковом силикатном модуле показан на рисунке 19.

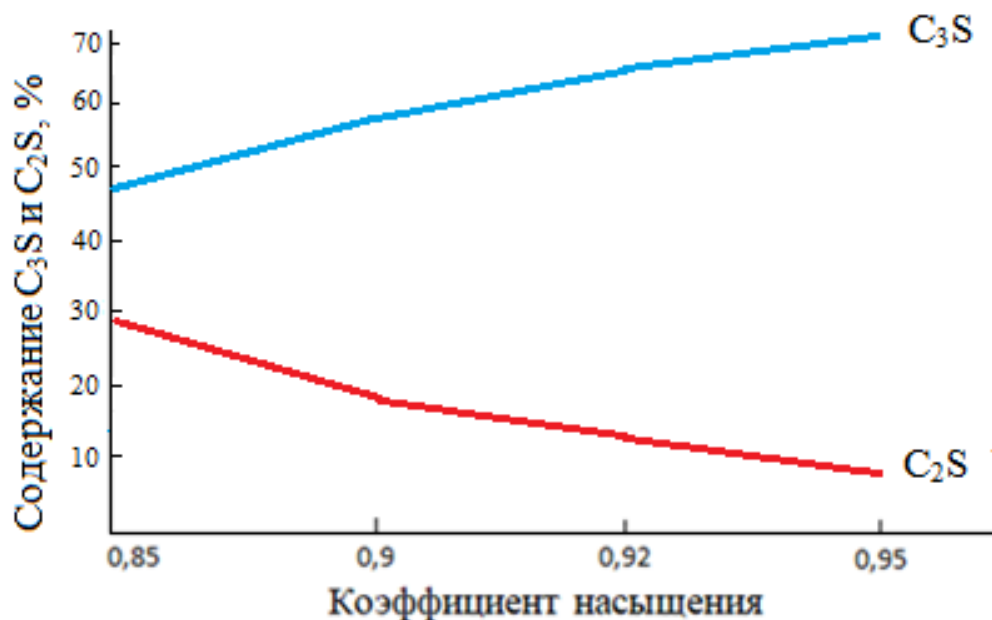
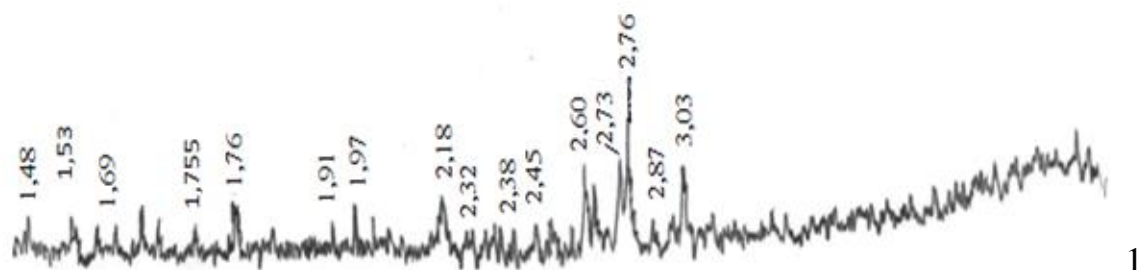


Рисунок 19 - График зависимости содержания C_3S и C_2S в малоэнергоёмких клинкерах (4, 5, 7 и 8) от коэффициента насыщения при одинаковом силикатном модуле

В малоэнергоёмких клинкерах, полученных из сырьевой смеси «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак» с увеличением КН с 0,85 до 0,95 при одинаковом $n=2,5$ содержание алита увеличивается с 46,9 до 68,2%, а содержание белита уменьшается с 29,08 до 9,18%. При этом содержание C_3A не изменяется и составляет около 6,5%, а содержание C_4AF в пределах 11,24-12,03%. Уменьшение силикатного модуля с 2,5 до 2,0 снижает содержание C_3S и C_3A .

3.4 Рентгенофазовые и электронно-микроскопические исследования фазового состава энерго- и ресурсосберегающих клинкеров

Полученные энерго- и ресурсосберегающие клинкера подвергались рентгенофазовому исследованию на аппарате ДРОН-3 в лаборатории «САПА» ЮКУ им. М. Ауэзова. Рентгенограмма клинкера, полученного из традиционного сырья при обжиге при $1450^{\circ}C$, показана на рисунке 20.

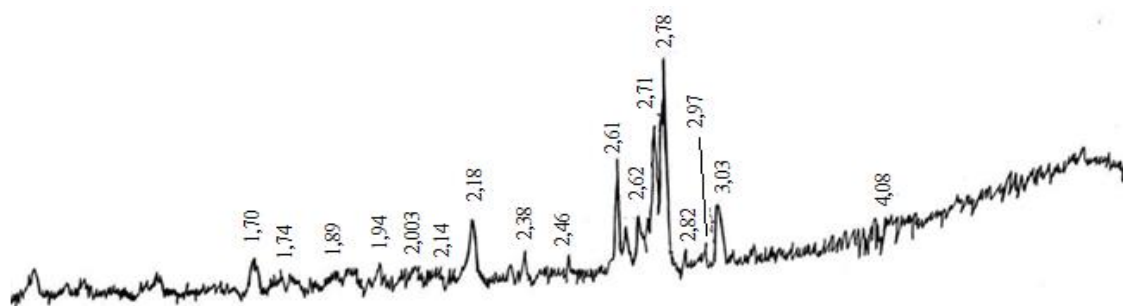


1

Рисунок 20 - Рентгенограмма клинкера, полученного из традиционного сырья с $KH=0,90$, $n=2,5$ при обжиге $1450^{\circ}C$

По результатам рентгенофазового анализа клинкера полученного из традиционной сырьевой смеси с $KH=0,90$ установлено, что фактическое полное усвоение оксида кальция достигается при температуре $1450^{\circ}C$. На рентгенограмме клинкера, полученного из традиционного сырья определены дифракционные максимумы, принадлежащих следующим минералам: алиту $d=3,03$; $2,60$; $2,18$; $1,97$; $1,76$; $1,53$; $1,48\text{Å}$; белиту $d=2,87$; $2,73$; $2,45\text{Å}$; C_4AF $d=2,76$; $2,32$; $1,69\text{Å}$; C_3A $d=2,38$; $1,91$; $1,55\text{Å}$. Дифракционных максимумов характерных для CaO на рентгенограмме не обнаружено, т.к. содержание CaO свободного в клинкере согласно химическому анализу составляет $1,69\%$ [97].

При обжиге энерго- и ресурсосберегающей сырьевой смеси №2 «Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак» с $KH=0,90$, $n=2,5$, $p=1,13$ полное усвоение оксида кальция заканчивается при $1350^{\circ}C$. Содержание свободной CaO в клинкере составляло $1,74\%$, что соответствует требованиям технологического регламента завода. Рентгенограмма клинкера показана на рисунке 21.

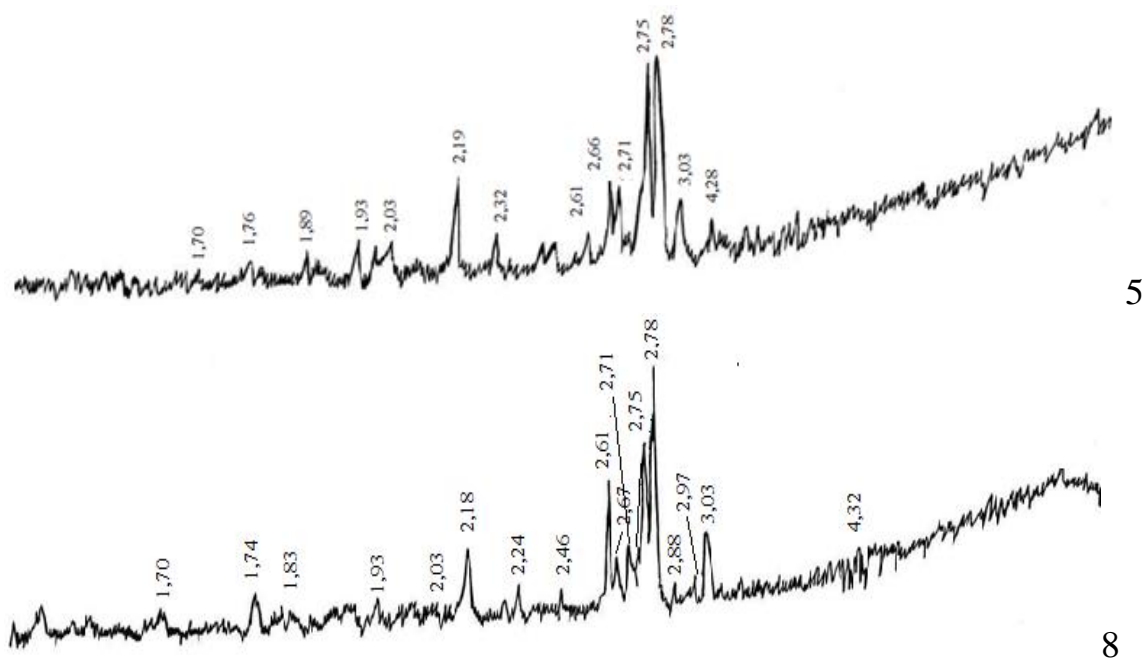


2

Рисунок 21 - Рентгенограмма клинкера, полученного из смеси «Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак» с $KH=0,90$, $n=2,5$ при $1350^{\circ}C$

При обжиге энерго- ресурсосберегающих сырьевых смесей «Известняк + отход угледобычи + свинцовый шлак» образовались следующие клинкерные минералы: C_3S $d=2,18$; $2,61$; $2,78$; $3,03\text{Å}$; C_2S $d=1,74$; $1,94$; $2,71$; $2,82\text{Å}$; C_3A $d=1,89$; $2,82$; $2,97$; $4,08\text{Å}$; C_4AF $d=2,003$; $2,14$; $2,65\text{Å}$. Малоинтенсивные пики свободного оксида кальция обнаруживаются по пикам $d=1,70$; $2,30$; $2,46\text{Å}$ ($CaO_{св}$ менее 2%) [97].

При обжиге энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей №5 и №8 «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак)» полное усвоение оксида кальция происходит при 1350°C. Рентгенограммы клинкеров, полученных из смеси «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1)+свинцовый шлак)», показана на рисунке 22.



5 – смесь №5 с КН=0,90, n=2,0; 8 – смесь №8 с КН=0,95, n=2,0

Рисунок 22 – Рентгенограммы клинкеров, полученных из смеси «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак)» при 1350°C

При обжиге 1350°C энерго- и ресурсосберегающей сырьевой смеси №5 «Известняк+(отход угледобычи+тефритобазальт (1:1)+свинцовый шлак)» образовались следующие клинкерные минералы: C_3S $d=2,19; 2,61; 2,78; 3,03 \text{ \AA}$; C_2S $d=1,76; 1,93; 2,71; 2,75 \text{ \AA}$; C_3A $d=1,89; 4,28 \text{ \AA}$; C_4AF $d=2,03; 2,32; 2,66 \text{ \AA}$; CaO $d=1,70 \text{ \AA}$.

При обжиге 1350°C энерго- и ресурсосберегающей сырьевой смеси №8 «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1)+ свинцовый шлак)» образовались минералы: C_3S $d=2,18; 2,61; 2,78; 3,03 \text{ \AA}$; C_2S $d=1,74; 1,93; 2,71; 2,75; 2,88 \text{ \AA}$; C_3A $d=1,83; 2,88; 2,97; 4,32 \text{ \AA}$; C_4AF $d=2,03; 2,24; 2,67 \text{ \AA}$; CaO $d=1,70; 2,46 \text{ \AA}$.

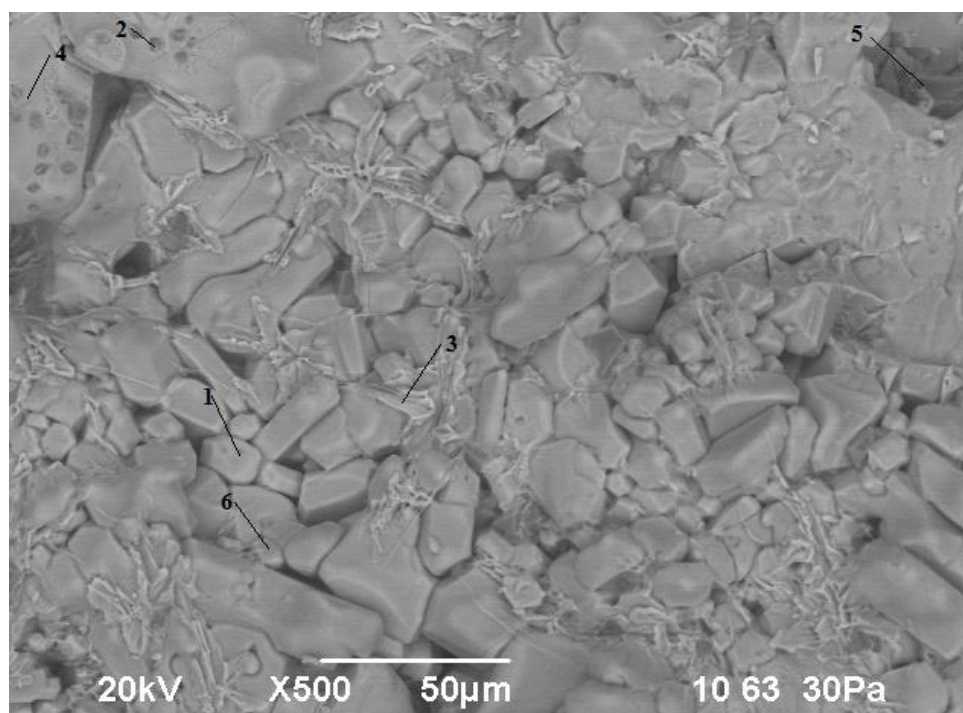
Таким образом, при обжиге клинкеров тефритобазальт и свинцовый шлак способствуют завершению процессов клинкерообразования при температурах на 100 °C ниже, чем в традиционных сырьевых смесях. Свинцовый шлак и тефритобазальт вместе оказывают минерализующее действие, ускоряют процессы образования основных минералов белита и алита, способствуют снижению температуры обжига, интенсифицируют процесс спекания клинкера.

Содержание свободного СаО в малоэнергетических клинкерах, обожженных при 1350 °С, находится в пределах заводской нормы и составляет 1,39-1,85% [97].

Синтезированные клинкера подвергались микроскопическому исследованию [93, 98]. С помощью электронного микроскопа в области вяжущих веществ можно изучить следующие вопросы: формы и размеры отдельных кристаллов: процессы роста и разрушение кристаллов, процессы протекающие на границе зерен и ряд других более частных задач [99].

В диссертации изучалась микроструктура синтезированных клинкеров. Из синтезированного клинкера получены сколы образцов для исследования.

Анализ микрофотографии со скола клинкера, полученного из традиционной сырьевой смеси «Известняк + лесс + огарки» с коэффициентом насыщения $KH=0,90$; $n=2,5$; $p=1,69$, показан на рисунке 23.



1 – C_3S ; 2, 4 – алит с включением белита; 3 – C_4AF ; 5 – СаО; 6 – C_2S

Рисунок 23 – Микрофотография со скола клинкера, полученного из традиционного сырья

Микрофотография клинкера позволяет сделать вывод, что кристаллизация сравнительно четкая, распределение минералов не равномерное. Наряду с участками, сравнительно хорошо оформившихся кристаллов алита, встречаются участки с кристаллами неопределенной формы, переходящие в сrostки кристаллов алита.

В крупных кристаллах алита наблюдаются включения белита. Белит представлен мелкими кристаллами круглой и овальной формы. Количество белита значительно меньше, чем алита. На микрофотографии также определено незначительное скопление кристаллов свободного оксида кальция

(темные округлые кристаллы). На поверхности кристаллов и между ними отчетливо просматривается алюмоферритная фаза (светлое промежуточное вещество). Наличие алюминатной фазы на данной микрофотографии не определено [93, 98].

Анализ микрофотографии со скола клинкера, полученного из нетрадиционной энергосберегающей сырьевой смеси «Известняк+отход угледобычи + свинцовый шлак» (рисунок 24) с коэффициентом насыщения $KH=0,90$ и модулями клинкера $n=2,5$ и $p=1,13$.

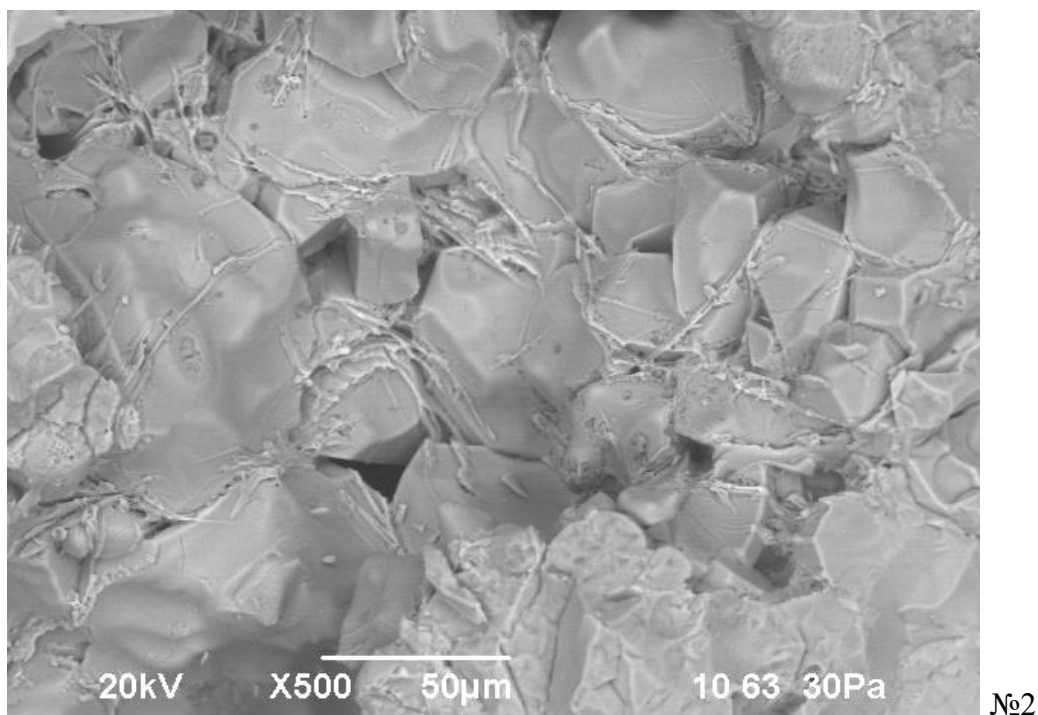


Рисунок 24 – Микрофотографии со скола клинкера, полученного из нетрадиционного сырья

На рисунке 24, представлена микрофотография клинкера №2, полученного из энергосберегающей сырьевой смеси, в которой лессовая порода заменена на отход угледобычи, а огарки на свинцовый шлак. Содержание свободного оксида кальция при 1350°C составило 1,74%. Микроструктура клинкера существенно отличается от микроструктуры клинкера, полученного из сырьевой смеси традиционного состава. Кристаллизация минералов сравнительно четкая. Клинкер представлен крупнозернистым алитом, одновременно виден алит с включениями белита. Наблюдается плохо закристаллизованный алит без правильных кристаллографических очертаний. Мелкие кристаллы белита являются белитом вторичного происхождения, образовавшимся в результате разрушения алита с выделением свободного оксида кальция CaO . Промежуточной фазы достаточно много и она представлена в основном алюмоферритом кальция [93, 98].

Анализ микрофотографий со скола клинкеров, полученного из нетрадиционной энергосберегающей сырьевой смеси «Известняк+(отход

угледобычи+тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак» (рисунок 25) с разными коэффициентами насыщения 0,90 и 0,95.

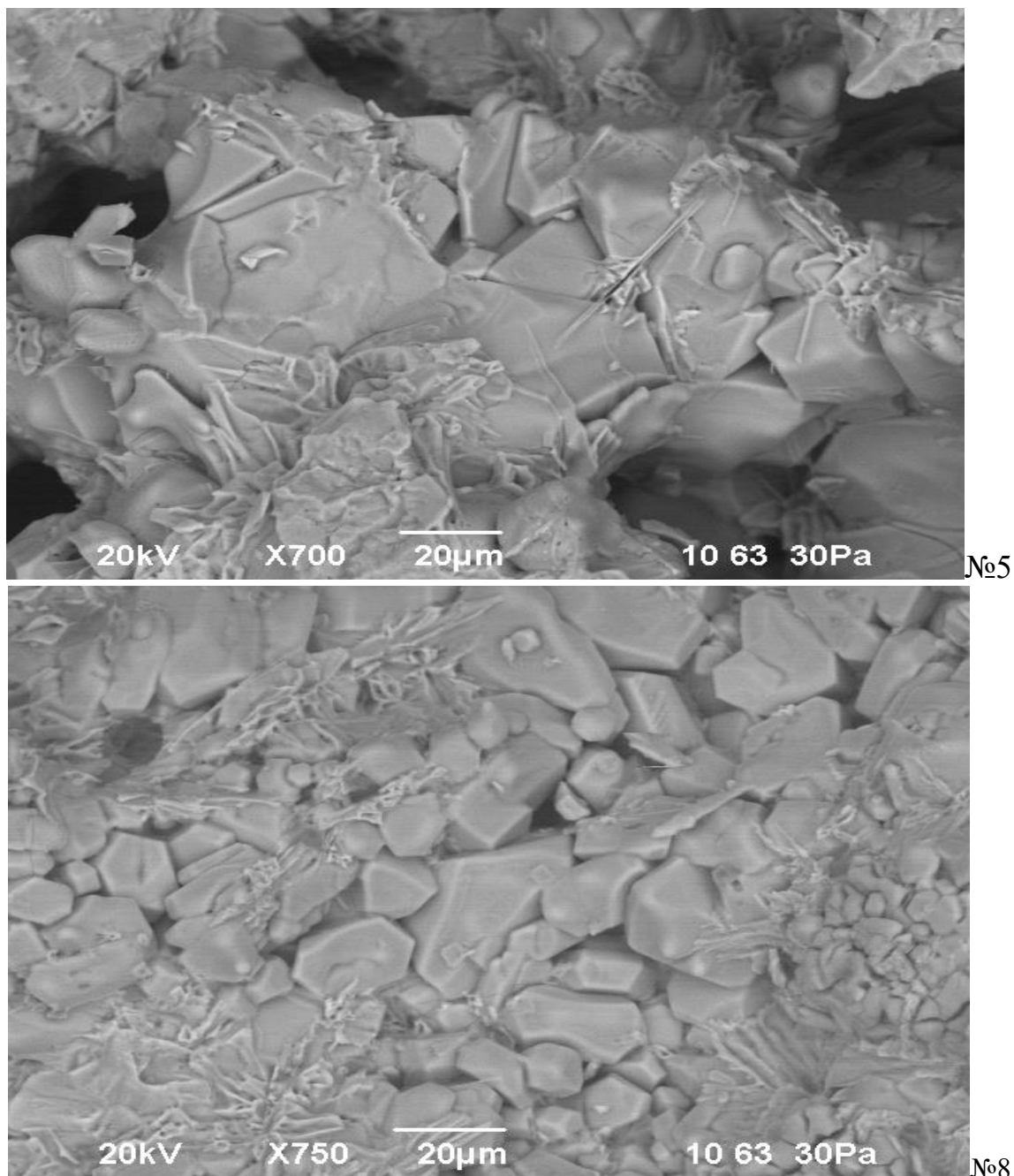


Рисунок 25 – Микрофотографии со сколов клинкеров, полученных из сырьевой смеси «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1)+ свинцовый шлак»

На рисунке 25 представлена микрофотография со скола клинкера №5. Анализ микрофотографий позволяет сделать вывод, что кристаллизация минералов четкая, распределение их неравномерное. Наряду с участками, где алит имеет правильную геометрическую форму, встречаются участки с

неопределенной формой кристаллов. Белит представлен кристаллами круглой и овальной формы, на поверхности белитовых гранул наблюдаются трещины.

Кристаллы алита крупной величины, достигающие до 100-140 мкм. Незначительное количество свинцового шлака (2,57%) введенного в состав смеси, оказывает минерализующее действие. Это в совокупности с тефритобазальтом снижает температуру обжига с 1450°C до 1350°C, содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ снижается до 1,39%. Промежуточной фазы достаточно много и она представлена в основном алюмоферритом кальция. Алюмоферриты кальция представлены светлыми игольчатыми кристаллами [93, 98].

Микрофотография клинкеров, полученных из сырьевой смеси «Известняк+(отход угледобычи+тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак» показано рисунке 25.

На рисунке 25 (клинкер №8) представлена микрофотография, полученная со скола портландцементного клинкера, полученного из сырьевой смеси №8. Отличительной особенностью сырьевой смеси является более высокий $\text{KH} = 0,95$, вследствие этого повышенное содержание известняка. Такая сырьевая смесь должна быть более труднообжигаемой.

Кристаллизация минералов сравнительно четкая, распределение их неравномерное, зональное. Алит представлен кристаллами разных размеров и различной формы. Отмечаются также сростки кристаллов алита. Белит выкристаллизован в виде округлых и овальных кристаллов значительно меньшего размера, чем кристаллы алита. На поверхности образца в достаточном количестве выкристаллизован алюмоферрит и алюминат кальция. Алюмоферриты кальция представлены светлыми и игольчатыми кристаллами, алюминат кальция темными кристаллами. При $\text{KH}=0,95$ содержание клинкерных минералов $\text{C}_3\text{S}-68,2\%$, $\text{C}_2\text{S}-9,18\%$, $\text{C}_3\text{A}-6,32\%$ и $\text{C}_4\text{AF}-11,24\%$ [93, 98].

Таким образом, электронно-микроскопические исследования структуры и свойств клинкеров показали, что отходы угледобычи, тефритобазальт и свинцовый шлак являются качественными сырьевыми материалами для получения портландцементного клинкера, процесс клинкерообразования в разработанных энергосберегающих сырьевых смесях завершается при температурах 1300–1350°C. Отходы угледобычи и тефритобазальт полностью заменяют природный алюмосиликатный компонент – лесс, а свинцовый шлак заменяет традиционную корректирующую добавку – пиритные огарки. В процессе обжига малоэнергоемких сырьевых смесей получены качественные клинкера, что подтверждено химическим анализом (содержание CaO свободного), рентгенофазовым и растровым электронно-микроскопическим методами анализов полученных клинкеров.

Кристаллизация минералов в разработанных малоэнергоемких клинкерах достаточно четкая, распределение их в основном равномерное, зональное. Алит представлен кристаллами разных размеров и различной формы, иногда отмечаются сростки кристаллов алита. Белит кристаллизуется в виде округлых и овальных кристаллов меньшего размера, иногда на поверхности белитовых

гранул наблюдаются трещины, в отдельных клинкерах отмечен вторичный белит. Алюмоферриты кальция представлены светлыми и игольчатыми кристаллами, алюминат кальция темными кристаллами.

Низкотемпературному обжигу и четкой кристаллизации клинкерных минералов в разработанных малоэнергоемких сырьевых шихтах способствуют минерализующее действие оксида цинка, содержащегося в составе свинцовых шлаков. Кроме этого тефритобазальт способствует появлению низкоплавких эвтектик в составе сырьевых шихт, что приводит к повышению количества расплава, появлению расплава при пониженных температурах и к улучшению таких свойств клинкерного расплава как поверхностное натяжение, вязкость, снижение плотности, увеличение скорости диффузии, способствующих ускорению процессов минералообразования в разработанных сырьевых шихтах.

3.5 Характеристика химических реакций взаимодействия компонентов смеси в процессе клинкерообразования

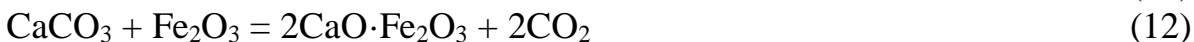
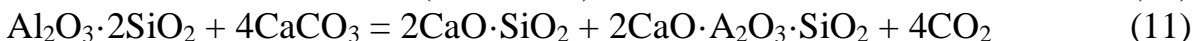
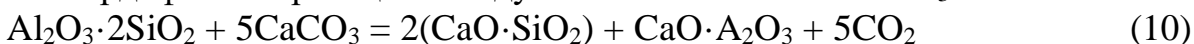
Обжиг портландцементного клинкера характеризуется сложными физико-химическими процессами. Химические реакции, протекающие в процессе клинкерообразования, определяют качество получаемого клинкера и его фаз. При обжиге клинкера необходимо представлять порядок и механизм химических и физико-химических процессов твердофазовых реакций и их механизм [100]. Клинкерные минералы образуются в ходе реакции между оксидами CaO, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ при обжиге сырьевой смеси. Вначале происходит дегидратация глинистых минералов (250-500°C) [101-102].

1. Разложение каолинита при 250-500°C

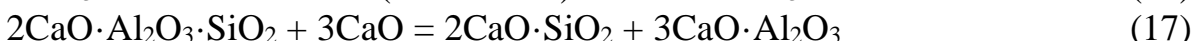
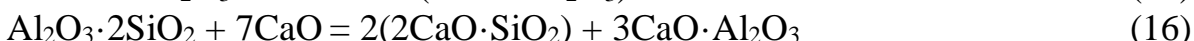
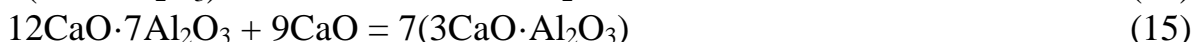
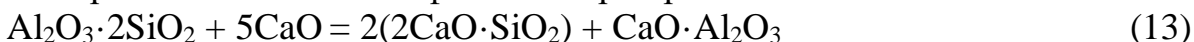


Во вторых, при обжиге сырьевых смесей образуются низкоосновные минералы C₂S, CA, CF, C₂F, C₂SA (600-700°C), без CaO.

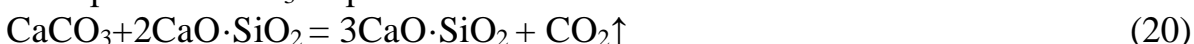
2. Твердофазовая реакция между метакаолинитом и CaCO₃



3. Образование основных фаз клинкера при t > 700°C с CaO

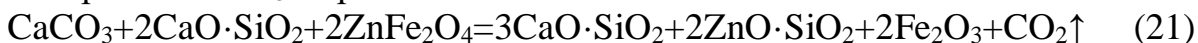


4. Образование C₃S при 1300-1450 °C



Для получения портландцементного клинкера при низкой температуре (1300-1350 °С) используются шлаки свинцового производства в качестве минерализатора и корректирующей железистой добавки. В свинцовом шлаке содержится 4,34 % оксида цинка, который оказывает минерализующее действие в процессе клинкерообразования [101-102].

5 Образование C_3S при 1300-1350 °С



Сырьевая смесь, состоящая из 76,32% известняка, 10,55% отхода угледобычи, 10,55% тефритобазальта и 2,57% свинцового шлака с $KH=0,90$, $n=2,5$; $p=1,27$, подвергнута ДТА анализу (рисунок 26).

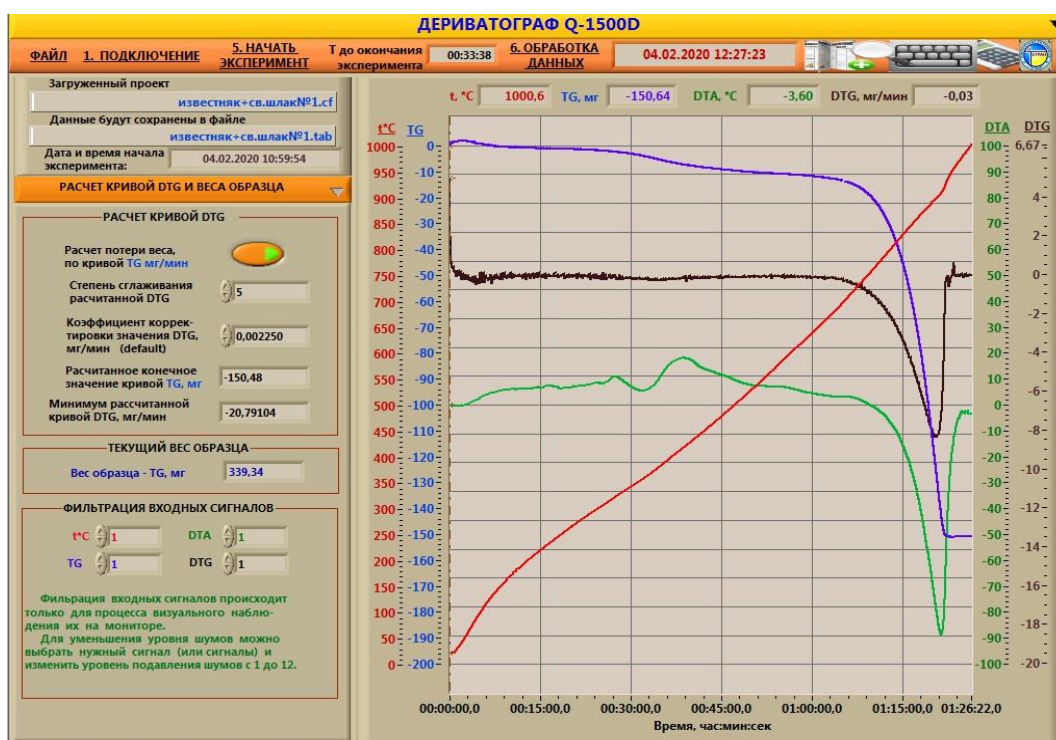


Рисунок 26 – Термограмма сырьевой смеси (Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак)

В интервале температур 330-420°С происходит потеря физико-химически связанной воды из глинистых минералов. При 710-970°С с максимумом при 895°С происходит эндотермическая реакция декарбонизации карбоната кальция. Потеря массы составляет 150 мг из 339 мг общей массы образца или 44,2% [103-104].

Для установления механизма действия свинцового шлака на процесс декарбонизации $CaCO_3$ были приготовлены сырьевые смеси состоящие из известняка, известняка и свинцового шлака, вводимого в количестве 3%; 6% и 10%. Смеси были тщательно измельчены и подвергнуты дифференциально-термическому анализу. Основной задачей было установить влияние дозировки

шлака на температуру диссоциации CaCO_3 . Термограммы показаны на рисунке 27.

Дифференциально-термический анализ показывает, что максимум основного эндотермического эндозффекта разложения CaCO_3 в отсутствие шлака приходится на 910°C , при введении 3% свинцового шлака температура диссоциации известняка снижается до 900°C , при введении 6 и 10% свинцового шлака происходит дальнейшее снижение температуры диссоциации до 890 и 880°C .

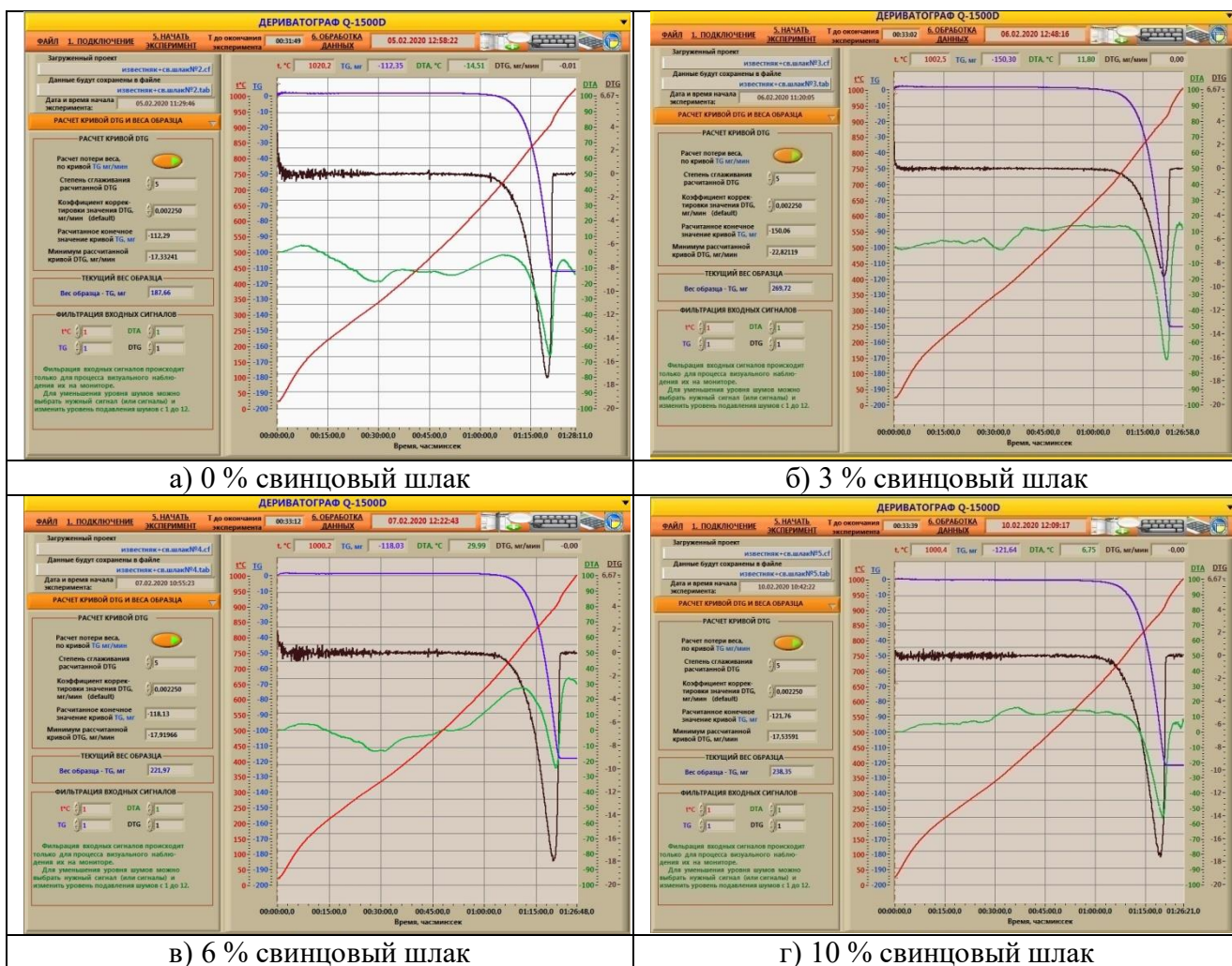


Рисунок 27 - Дифференциально-термический анализ известняка (а) и известняка с различной дозировкой свинцового шлака (б, в, г)

Это свидетельствует о том, что содержащиеся в свинцовом шлаке небольшие количества оксида цинка, свинца, меди оказывают минерализующее действие, способствуют более быстрому разрушению кристаллической решетки кальцита при пониженных температурах. Это способствует ускорению дальнейших процессов образования клинкера [103-104].

3.6 Термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе клинкерообразования

Термодинамический анализ процессов клинкерообразования проводили с помощью программного комплекса Thermodynamics, разработанного Евгением Чефрановым (Россия). Комплекс предназначен для расчета равновесного состава химически реагирующих систем с целью унификации термодинамических данных и методов их получения. В диссертационной работе использовали программу Thermodynamics для расчета равновесия на основе принципа минимума энергии Гиббса исходя из выражения [105-106].

$$G(x) = \sum_{o=2}^f \sum_{j=1}^{ix} X_j (C_j + \ln \left(\frac{X_j}{X_a} \right) + \ln \gamma_j) \rightarrow G(x)_{\text{кДж}} \quad (22)$$

при ограничениях в виде системы линейных уравнений баланса массы вещества:

$$\sum_{j=1}^f a_{Nj} X_j = b_j \quad (23)$$

и условий нормировки:

$$\sum_{j=1}^{ia} X_j = X_a \quad (24)$$

где, f – общее число фаз системы; V_i – общее число независимого компонента i в системе; j_a – масса чисел, показывающих число независимых компонентов в фазе a системы; n – число независимых компонентов системы; C_j – эмпирическая термодинамическая функция; X_a – общее число молей фазы a в системе; $\left(\frac{X_j}{X_a} \right)$ – мольная доля зависимого j компонента в фазе a ; γ_j – коэффициент активности j компонента. Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функций Лагранжа и метода последовательных приближений Ньютона [105-106].

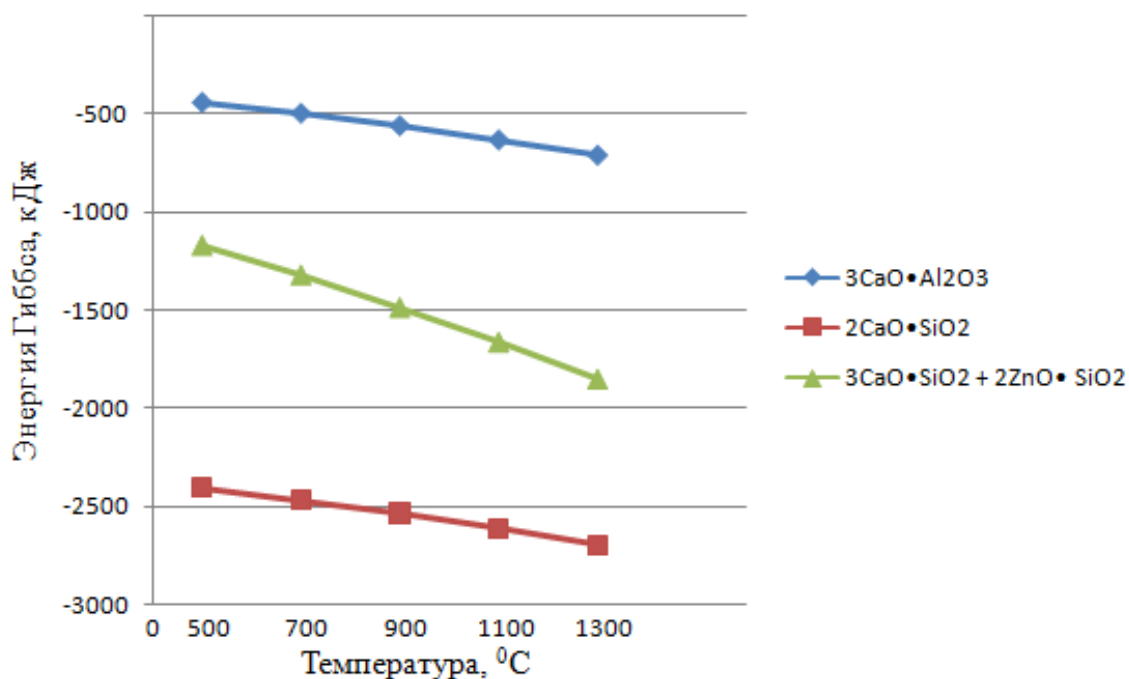
При работе с комплексом Thermodynamics первоначальная информация представлялась в виде количественного (кг) распределения веществ в исследуемой системе. Затем определялась равновесная степень элемента (α , %) по продуктам взаимодействия. Для этого расчеты проводили по формуле:

$$\alpha_{\text{эл}} = [G_{\text{эл(прод)}} / G_{\text{эл(исх)}}] \cdot 100, \quad (25)$$

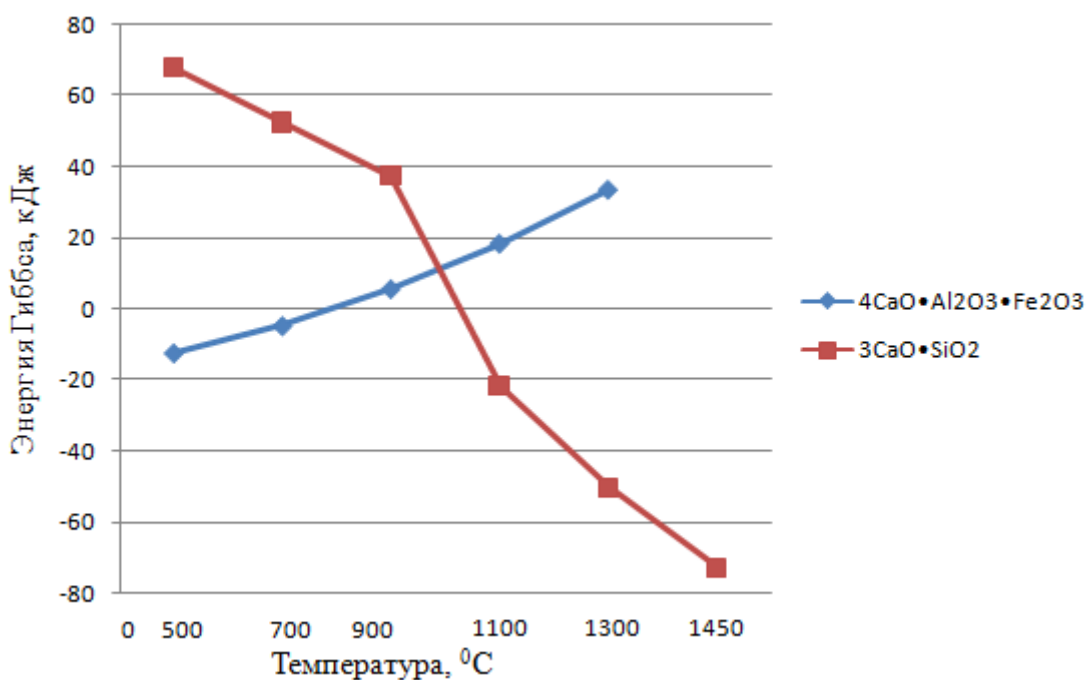
где, $G_{\text{эл(исх)}}$ – масса элемента в исходной системе, кг; $G_{\text{эл(прод)}}$ – масса элемента в образующемся продукте, кг [105-106].

Нами проведены термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса (ΔG) от температуры (500-1450°C) при моделировании образования основных клинкерных минералов - трехкальциевый алюминат, четырехкальциевый алюмоферрит, двухкальциевый силикат и трехкальциевый силикат в системах CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ и CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃. Процесс описывается химическими

реакциями №16, 17, 18, 20 и 21. Графики зависимости ΔG от температуры показаны в рисунке 28.



а



б

Рисунок 28 - График зависимости ΔG от температуры

При термодинамическом анализе образования $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ изучалась возможная реакция (16), откуда следует, что с увеличением температуры от 500°C до 1300°C энергия Гиббса достигает показателя (ΔG) от -442,9 кДж до -706,7 кДж, что свидетельствует о том, что трехкальциевый алюминат образуется при температуре более 800°C [107].

Образование четырехкальциевого алюмоферрита протекает по реакции (18). По результатам термодинамического расчета видно, что с увеличением температуры от 500°C до 800°C энергия Гиббса изменяется (ΔG) от -12,6 кДж до -0,6 кДж, что свидетельствует о том, что четырехкальциевый алюмоферрит образуется при температурах более 700°C.

При термодинамическом анализе образования $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ исследовали реакцию (20). Из расчета видно, что с увеличением температуры от 500°C до 940°C энергия Гиббса достигает показателя +1,5 кДж и остается еще положительной. С дальнейшим увеличением температуры от 960°C до 1450°C реакция становится более термодинамически возможной - (ΔG) изменяется -1,50 кДж и -71,4 кДж, что свидетельствует о том, что образование алита протекает при температурах свыше 1000 °C [107].

Для получения портландцементного клинкера при более низкой температуре используются шлаки свинцового производства в качестве минерализатора. Для проведения термодинамического анализа была принята реакция (21). В составе свинцового шлака содержится 4,34 % оксида цинка, который находится в виде цинковой шпинели. По результатам термодинамического расчета с увеличением температуры от 900°C до 1350°C энергия Гиббса достигает значения (ΔG) от -1488,1 кДж до -1899,3 кДж. Это соответственно показывает возможность протекания реакции с образованием основного минерала клинкера алита при более низких (на 100 °C ниже) температурах -1300-1350°C. Результаты термодинамического расчета образования алита по традиционной и по нетрадиционной реакциям в зависимости от изменения энергии Гиббса от температуры описывается различными значениями [107].

Таким образом, на основании проведенных исследований, установлено что химические реакции, протекающие в процессе клинкерообразования в присутствии цинковой шпинели термодинамически возможны и при пониженных температурах, на 100 °C ниже.

3.7 Результаты расчетов теплотехнических показателей обжига малоэнергоёмких клинкеров

Утилизация техногенных материалов в настоящее время является одной из наиболее значимых мировых проблем. Применение техногенных отходов при обжиге портландцементного клинкера является одним из действенных способов повышения эффективности цементного производства. Отходы прошли тепловую обработку в производстве основного продукта и содержат в своем составе ряд клинкерных минералов. Кроме этого, в отходах нет карбоната кальция, на диссоциацию которого в процессе обжига клинкера по эндотермической реакции затрачивается значительное количество тепла.

Теплотехнические расчеты проводили по разработанной программе TP 100 [108], предназначенной для выполнения расчета материального и теплового балансов вращающейся печи при использовании твердых и жидких топлив. Программа составлена на языке Borland Delphi6 на кафедре «Технологии

цемента, керамики и стекла» ЮКУ им. М.Ауэзова. Для проведения расчета нами использованы химический состав клинкеров из расчета сырьевых смесей, а также элементный состав твердого топлива. Для выполнения расчета были введены следующие основные показатели: производительность печи, влажность шлама, потери при прокаливании сырья и т.д. Исходные данные для выполнения теплотехнического расчета по программе TP100 приведены на рисунке 29.

Состав клинкера

Хим. состав клинкера			Элем. состав Р/Массы П/У топл.		
SiO ₂	21,79	%	Ср	55,50	%
Al ₂ O ₃	4,89	%	Нр	3,26	%
Fe ₂ O ₃	3,82	%	Нр	1,05	%
CaO	64,32	%	Or	7,29	%
MgO	2,50	%	Sp	3,48	%
SO ₃	0,28	%	Ar	24,50	%
Прочие	2,40	%	Wp	5,00	%

TP100

Файл Настройки Модули ?

Производительность печи	35	т/ч	Кэф-т избытка воздуха	1,10	
Температура отходящих газов	250	°C	Количество первичного воздуха	25	%
Макс. температура материала	1350	°C	Количество вторичного воздуха	70	%
Темп-ра клинкера, вых. из печи	1200	°C	К-во воздуха, подсосыв. в головку печи	5	%
Темп-ра клинкера, вых. из холод-ка	90	°C	К-во воздуха, подаваемого в холод-к	2,4	М ³ /кг
Влажность шлама	32	%	Температура атмосферного воздуха	15	°C
Потери при прокаливании сырья (ппп)	34,45	%	Температура первичного воздуха	170	°C
Содержание CO ₂ в сырье	42,19	%	Т избыточного возд., выбрас-го из холод.	170	°C
Содержание CaO карб. в сырье	53,70	%	Длина цепной гирлянды	6,1	м
Температура шлама	15	°C	Диаметр тела цепи	0,025	м
К.П.Д. электрофилтра	98	%	Продольный шаг гирлянды	2,80	м
Темп-ра пыли, возвращаемой в печь	50	°C	Поперечный шаг гирлянды	5,50	м
Состав клинкера...			Объем, плотность завесы WЦ/WЦЗ	0,03	
Низшая теплота сгорания Рабочего/Топл	5166,561	ккал/кг	Поверх. плотность завесы FЦ/FФЗ	5,60	
Средний размер час-ц угольной пыли	0,00005	м	Темп-ра мат-ла, выходящ. из Ц/Завесы	100	°C
Кэф-т полифракционности Угольн/Пыли	0,92		Влажность мат-ла, выходящ. из Ц/Завесы	8,0	%
Температура угольной пыли	50	°C	Потери тепла печной устан. в окр. среду	13,7	%
Температура воспламенения топлива	700	°C	Скорость вращения печи	1,24	об/мин
Студент	Жаникулов Нургили		Наклон печи	0,035	
Группа	ДХТ-17-2к				

Рисунок 29 - Исходные данные для теплотехнического расчета по программе TP 100

Для проведения теплотехнического расчета нами выбраны различные составы энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей и, для сравнения, традиционная сырьевая смесь из результатов расчета составов сырьевых смесей. Теплотехнические расчеты позволяют наглядно определить источник потерь теплоты в обжиговом агрегате и разрабатывать способы по возможному

их сокращению или устранению. При этом следует анализировать не только абсолютные, но и относительные значения статей потерь теплоты в структуре теплового баланса. Тепловой эффект клинкерообразования $Q_{тэк}$ – это теоретический расход теплоты на образование 1 кг клинкера из сырьевой смеси без материальных и тепловых потерь [109, 110].

Тепловой эффект клинкерообразования зависит только от химического состава сырьевой смеси. При получении клинкера теплота расходуется на диссоциацию карбонатов кальция и магния, а также на дегидратацию глинистых минералов. Эти процессы являются эндотермическими. При взаимодействии оксида кальция с кислотными оксидами (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) образуются клинкерные минералы. Такие реакции сопровождаются выделением теплоты, т.е. являются экзотермическими. Одним из способов снижения расхода теплоты на обжиг клинкера является использование отходов других отраслей промышленности, где ранее при термических процессах карбонат кальция был подвергнут диссоциации. К таким продуктам относятся свинцовый, медеплавильный, фосфорный, доменный шлак. Применение их в качестве сырьевых материалов приводит к снижению теплового эффекта клинкерообразования до 1000-1100 кДж/кг клинкера [109, 110]. Составы сырьевых смесей, снижение их влажности, реакционная способность и удельный расход топлива на обжиг клинкера приведены в таблице 17.

Таблица 17 - Влияние составов сырьевых смесей на усвоение CaO , удельный расход тепла и топлива

Смесь	Влажность шлама, %	Снижение влажности, %	Содержание $CaO_{св.}$ при температуре обжига 1350 °С	Фактический минералогический состав клинкера, %				Удельный расход топлива, кг/кг кл	Удельный расход тепла на обжиг, кДж/кг	Удельный расход усл. топлива, кг/т
				C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF			
Традиционная сырьевая смесь										
0	38	0	6,35	57,83	19,00	9,01	9,84	0,265	5742,5	218,9
Энерго- ресурсосберегающие сырьевые смеси										
1	37	1	5,38	63,88	15,50	5,16	12,82	0,276	5985,0	204,2
2	35	3	1,74	58,96	19,35	5,46	12,67	0,256	5545,6	189,2
3	36	2	1,62	55,55	24,02	5,42	12,49	0,262	5671,4	193,5
4	30	8	0,93	47,25	28,97	7,09	11,21	0,216	4692,6	160,1
5	32	6	1,39	57,85	18,99	6,50	11,61	0,230	4981,8	170,0
6	33	5	1,04	59,86	14,58	2,96	17,20	0,229	4962,2	169,3
7	34	4	1,77	61,98	15,13	6,45	11,46	0,242	5238,5	178,8
8	35	3	1,85	68,15	9,36	6,36	11,25	0,249	5402,3	184,3

В традиционной известняково-лессо-огарочной сырьевой смеси с $КН=0,90$, $n=2,5$; $p=1,69$ влажность шлама составляет 38%. При обжиге при 1350°С содержание $CaO_{св}$ составляет 6,35%. Это показывает, что температура обжига 1350°С для традиционной смеси недостаточна. По результатам

теплотехнических расчетов удельный расход условного топлива на тонну клинкера составляет – 218,9 кг [111].

Разработанные нами сырьевые смеси являются менее энергоемкими. В сырьевой смеси, состоящей из известняка, отхода угледобычи и огарков с $KH=0,92$, $n=2,5$; $p=1,09$ влажность шлама составляет 37 %. Введение отходов угледобычи в состав сырьевой смеси снижает влажность шлама. При обжиге температуре 1350°C содержание $CaO_{св}$ составляет 5,38%. По результатам теплотехнических расчетов удельный расход условного топлива составляет – 204,2 кг. С уменьшением влажности шлама снижается расход условного топлива на обжиг клинкера. Энерго-ресурсосберегающая сырьевая смесь №1 не целесообразна для получения клинкера по малоэнергоемким технологиям. Варианты из энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей 2 и 3 являются более оптимальными. Включение отходов угледобычи и свинцового шлама в состав сырьевой смеси снижает влажность шлама на 2-3%. В процессе обжига клинкера свинцовый шлак оказывает минерализующее действие, содержание $CaO_{св}$ снижается до 1,62-1,74%. Добавка свинцовых шлаков вносит в обжигаемые смеси такие каталитические элементы как Pb, Cu, Zn которые, растворяясь в образующемся при обжиге клинкерном расплаве, интенсивно снижают температуру обжига клинкера, снижают вязкость расплава, вследствие чего существенно повышается скорость лимитирующей стадии клинкерообразования. Кроме того, каталитические элементы изменяют (улучшают) структуру клинкерного расплава, стабилизируют гранулометрический состав клинкера, улучшают работу вращающейся печи, повышают качества цемента. Отход угледобычи, вводимый в количестве 17-18%, вносит в сырьевую смесь 4,5-5% угля. Это будет способствовать снижению расхода форсуночного топлива на 10-15%. По результатам теплотехнических расчетов удельный расход условного топлива на тонну клинкера составляет – 189,2-193,5 кг [111, 112].

Варианты из энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей 4-8 являются оптимальными. В процессе обжига клинкера тефритобазальт и свинцовый шлак оказывают минерализующее действие. Тефритобазальт, вводимый в количестве 9-11% 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 100-150°C ниже, чем в традиционных сырьевых смесях, обжигаемых при 1450°C. Температура обжига снижается до 1350°C, содержание $CaO_{св}$ снижается до 0,93-1,85%, удельный расход тепла на обжиг 1 кг клинкера уменьшается с 5742 кДж/кг до 4692-5402 кДж/кг, удельный расход топлива снижается с 218,9 кг до 160,1-184,3 кг условного топлива на тонну клинкера [111, 112]. В таблице 18 приведены результаты теплового баланса печи на 1 кг клинкера, полученного из традиционных и энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей. В тепловом балансе следует отметить следующие статьи расхода и прихода тепла: Расход тепла $Q_{расход}$: нагрев материала – 17 %; испарения влаги – 36,8 %; тепло клинкерообразования – 24,3 %; потери с

уходящими продуктами разложения – 1,6 %; потери с уносом – 0,8 %; потери тепла с уходящими продуктами горения – 8,2 %; потери тепла в окружающую среду – 9,6 %; неучтенные потери – 1,7 %. Приход тепла $Q_{\text{приход}}$: тепло горения топлива – 85,2 %; физическое тепло воздуха – 14,8 %.

Оптимальный режим работы печи должен соответствовать минимальному удельному расходу теплоты на обжиг клинкера и максимальной производительности вращающейся печи по клинкеру. Тепловая эффективность работы вращающейся печи при обжиге цементного клинкера может быть оценена путем составления ее теплового баланса. Из теплового баланса определяют эффективность процесса обжига [111, 112].

Таким образом, выполненные нами теплотехнические расчеты обжига энерго- и ресурсосберегающих малоэнергоемких сырьевых смесей на основе техногенного сырья показали возможность получения клинкеров различного состава, снизить температуру обжига клинкера и уменьшить удельный расход топлива. Снижение удельного расхода топлива происходит за счет введения в сырьевую смесь 17-18% выгорающей добавки - отхода угледобычи, уменьшения влажности шлама с 38% до 30-36%, понижения температуры обжига клинкера с 1450°C до 1350°C, снижения доли карбонатной извести при введении свинцовых шлаков в предлагаемых сырьевых смесях. Это позволит увеличить производительность вращающейся печи и экономить расход топлива, сырья, снизить себестоимость клинкера.

Таблица 18 - Сводная таблица теплового баланса печи на 1 кг клинкера

Тепловой баланс Наименование	Традиционная сырьевая смесь	Энерго- и ресурсосберегающие сырьевые смеси							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Приход									
1. Теплота сгорания топлива, <i>кДж</i>	5746,5	5989,1	5989,1	5675,3	4695,7	4985,2	4965,5	5240,1	5405,9
2. Теплосодержание топлива, <i>кДж</i>	16,67	17,38	16,08	16,46	13,61	14,45	14,41	15,21	15,67
3. Теплосодержание сырья, <i>кДж</i>	16,59	16,80	15,12	15,79	11,73	12,90	13,15	14,07	14,74
4. Теплосодержание воздуха, <i>кДж</i>	32,30	33,68	31,21	31,93	26,39	28,03	27,90	29,49	30,42
Всего	5812,06	6056,9	6051,5	5739,5	1133,1	5040,5	5020,9	5298,8	5466,7
Расход									
1. Тепловой эффект клинкерообразования, <i>кДж</i>	1459,12	1668,4	1569,9	1563,3	1410,0	1454,6	1378,2	1468,5	1494,1
2. Потери тепла на испарение воды из сырья, <i>кДж</i>	2189,44	2156,4	1959,2	2046,8	1538,9	1692,1	1749,3	1850,1	1935,3
3. Потери тепла с отходящими газами, <i>кДж</i>	1138,92	1174,4	1082,9	1173,7	900,7	962,9	965,1	1020,9	1055,8
4. Потери тепла с клинкером, <i>кДж</i>	70,89	70,89	70,89	70,89	70,89	70,89	70,89	70,89	70,89
5. Потери тепла с воздухом, выбрасываемом из холодильника, <i>кДж</i>	165,71	152,30	176,6	169,6	223,7	207,7	208,8	193,6	184,5
6. Потери тепла в окружающую среду, <i>кДж</i>	787,26	820,5	760,2	777,53	643,33	682,97	680,28	718,16	740,62
7. Потери тепла с уносом, <i>кДж</i>	30,08	30,92	30,62	30,63	30,25	30,29	29,92	30,25	30,29
Всего	5841,42	6073,8	5650,3	5832,4	4817,7	5101,4	5082,5	5352,4	5511,5

3.8 Выводы по главе 3

1 Выполнены расчеты составов энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей. Установлены зависимости химико-минералогического и вещественного состава клинкеров от вида используемого сырья, коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей. В разработанных малоэнергоемких сырьевых смесях традиционное сырье может быть заменено многотонажными отходами и нетрадиционными материалами. Взамен дефицитных пиритных огарков использовали свинцовый шлак, в качестве алюмосиликатного компонента использовали тефритобазальт и отходы угледобычи. Разработанные смеси пригодны для получения клинкеров общестроительных и сульфатостойких портланд- и шлакопортландцементов.

2 Установлено, что в традиционных сырьевых смесях процесс клинкерообразования завершается при температуре 1450°C, содержание СаО свободной составляло 1,69 %. В разработанных нами энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесях процессы клинкерообразования завершаются при 1300-1350°C, т.е. на 100-150 °C ниже, чем в традиционной. Содержание свободного оксида кальция находится в пределах нормы и составляет от 1,04-1,85 до 1,62-1,74 %. Установлено, что величина силикатного модуля оказывает большее влияние на процесс связывания СаО в клинкерные минералах, чем величина коэффициента насыщения.

3 Электронно-микроскопическое исследование структуры клинкеров показал что, кристаллизация минералов в разработанных малоэнергоемких клинкерах достаточно четкая, распределение их в основном равномерное, зональное. Алит представлен кристаллами разных размеров и различной формы, временами крупной величины достигающие до 100-140 мкм, иногда отмечаются сростки кристаллов алита. Белит кристаллизуется в виде округлых и овальных кристаллов меньшего размера, иногда на поверхности белитовых гранул наблюдаются трещины, в отдельных клинкерах отмечен вторичный белит. Промежуточной фазы достаточно много. Алюмоферриты кальция представлены светлыми и игольчатыми кристаллами, алюминат кальция темными кристаллами.

4 Химизм ускорения процессов клинкерообразования заключается в минерализующем действии малых составляющих свинцового шлака на диссоциацию СаСО₃ и высокотемпературные реакции минералообразования. Введение свинцового шлака в количестве 3, 6 и 10 % снижает температуру разложения кальцита на 10-30°C. Содержащиеся в свинцовом шлаке небольшие количества оксида цинка, свинца, меди оказывают минерализующее действие, способствуют более быстрому разрушению кристаллической решетки кальцита при пониженных температурах. Это способствует ускорению дальнейших процессов образования клинкера.

Выполнен термодинамический анализ химических реакций, протекающих в процессе клинкерообразования в системах СаО-SiO₂, СаО-Al₂O₃ и СаО-Al₂O₃-Fe₂O₃. Основные минералы клинкера образуются при температурах более 1000°C. Во всех химических реакциях образования минералов показатель

энергии Гиббса (ΔG) отрицательный, что свидетельствует о термодинамической вероятности протекания этих взаимодействий. Установлено что химические реакции, протекающие в процессе клинкерообразования в присутствии цинковой шпинели могут осуществляться при пониженных температурах на 100 °С ниже, чем взаимодействие стандартных компонентов.

5 Теплотехнические расчеты показали, что в традиционных сырьевых смесях расход условного топлива на тонну клинкера составляет – 218,9 кг, а в энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесях 160,1-204,2 кг. Снижение удельного расхода топлива происходит за счет введения в сырьевую смесь 17-18% выгорающей добавки - отхода угледобычи, который вносит в сырьевую смесь 4,5-5% угля, уменьшения влажности шлама с 38% до 30-36%, понижения температуры обжига клинкера с 1450°С до 1350°С. Свинцовые шлаки вносят в обжигаемые смеси такие каталитические элементы как Pb, Cu, Zn которые, растворяясь в образующемся при обжиге клинкерном расплаве, интенсивно снижают температуру обжига клинкера, снижают вязкость расплава, вследствие чего существенно повышается скорость лимитирующей стадии клинкерообразования. Это позволит увеличить производительность вращающейся печи и сэкономить расход топлива, сырья, снизить себестоимость клинкера.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ГИДРАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАЛОЭНЕРГОЕМКИХ ЦЕМЕНТОВ

4.1 Исследования физико-химических и физико-механических свойств цементов в малых образцах

С целью определения физико-химических и физико-механических свойств цементов из каждой партии сырьевых смесей после обжига получено по 200 г клинкера. В лабораторной шаровой мельнице были размолоты цементы с добавлением 5% гипса. Остаток на сите №02 и №008 определяли по ГОСТу 310.2-76 [76] через каждые 10 мин, общее время помола составляло 40 мин. Результаты процесса помола экспериментальных цементов приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Процесс помола экспериментальных цементов

№	Смесь	Клинкер, %	Гипс, %	Время помола, мин	Остаток на сите, %	
					№02	№008
1	1 традиционная	95	5	10	13,6	29,8
				20	11,5	22,1
				30	7,5	14,6
				40	2,9	11,7
Энерго- и ресурсосберегающие сырьевые смеси						
2	2	95	5	10	14,3	36,7
				20	12,5	32,9
				30	9,7	24,5
				40	3,5	13,7
3	5	95	5	10	11,8	26,7
				20	9,2	18,7
				30	5,4	12,6
				40	2,7	10,1
4	8	95	5	10	12,6	33,4
				20	9,5	24,3
				30	7,8	15,7
				40	2,8	10,9

Исследование процессов помола показывает что, температура обжига и количество введенных в сырьевую шихту свинцовых шлаков оказывают заметное действие на процесс помола цементов. Более спеченный клинкер №2 размалывается хуже, чем более пористый и менее спеченный клинкер №5. Через 40 мин помола остаток цементов на сите №008 составляет 10,1-13,7%. Клинкер №2 во все сроки помола имеет остатки на ситах №008 и №02 выше, чем у других цементов. Кривая изменения остатков на контрольных ситах находится выше, чем у других цементов. График зависимости тонкости помола цементов по остатку на сите 02 и 008 от продолжительности измельчения показан на рисунке 30 и 31.

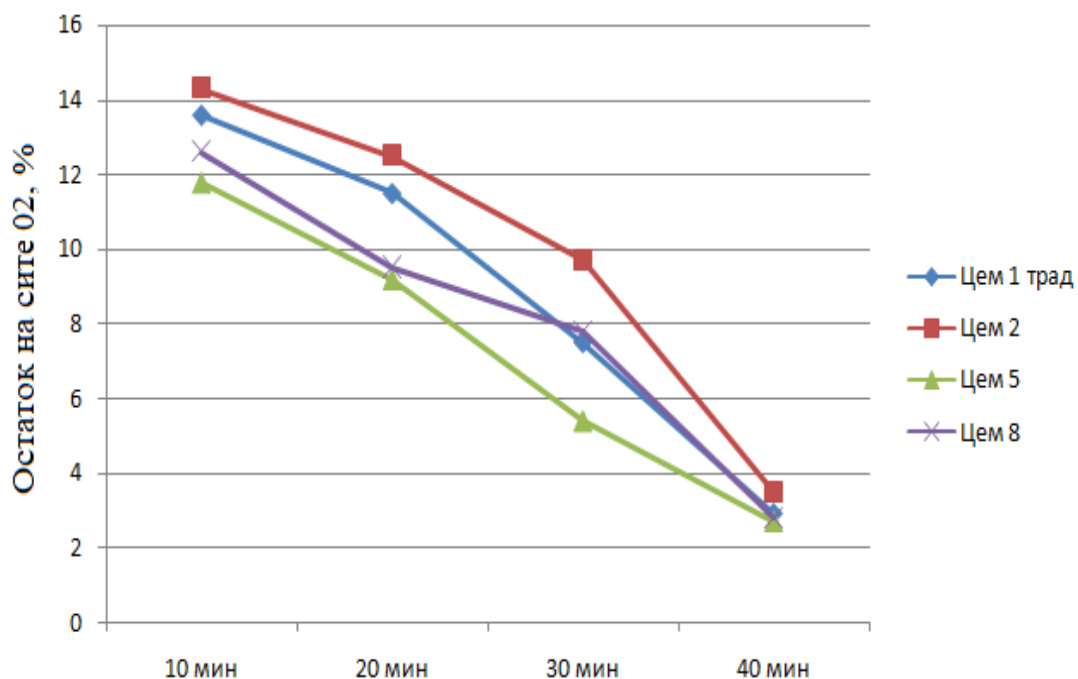


Рисунок 30 - График зависимости тонкости помола цементов по остатку на сите №02 от продолжительности измельчения

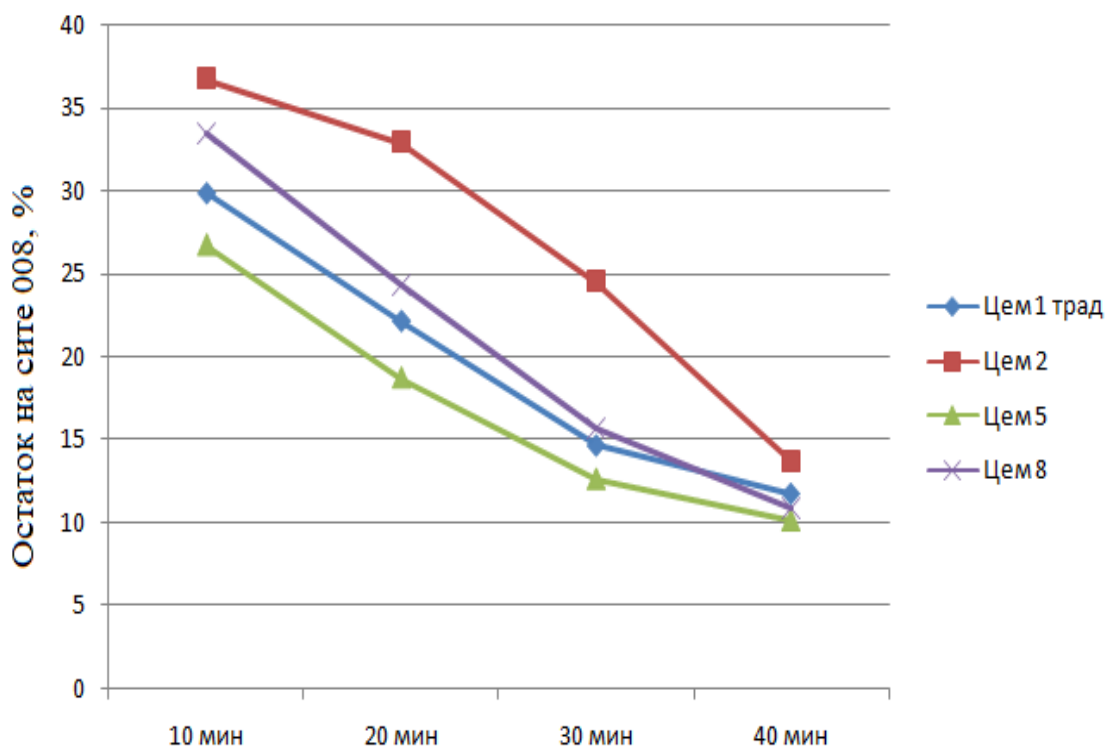


Рисунок 31 - График зависимости тонкости помола цементов по остатку на сите №008 от продолжительности измельчения

Удельная поверхность цементов, определенная на приборе ПСХ-К, составляет 3059-3381 см²/г, а средний размер частиц - 5,9-7,1 мкм. Были

определены сроки схватывания цементов и прочность на сжатие малых образцов 2x2x2 см, твердевших 3, 7 и 28 суток. Результаты физико-механических испытаний приведены в таблице 20.

Таблица 20 - Физико-механические показатели цементного камня

Цементы		Остаток на сите №008, %	Удельная поверхность, S, см ² /г	Средний размер частиц, мкм	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность образцов 2x2x2 см, МПа, через		
					начало	конец	3 сут	7 сут	28 сут
1	1 град	11,7	3206	6,6	1-20	3-25	22,39	32,26	41,69
2	2	13,7	3059	7,1	1-45	3-35	19,57	31,85	42,26
3	5	10,1	3381	5,9	2-05	3-45	22,15	36,14	45,96
4	8	10,9	3290	6,3	1-50	3-20	21,35	33,83	42,84

Как видно из данных таблицы 20, замена традиционного сырья на отходы угледобычи и свинцовый шлак, а также тефритобазальт не снижает прочностных характеристик цементного камня во все сроки твердения по сравнению с контрольным. Предел прочности на сжатие полученных цементов возрастает с увеличением сроков твердения. Через 28 суток прочность контрольного цемента при сжатии составляет 41,69 МПа, а цементов, полученных из нетрадиционного сырья, составляет 42,26-45,96 МПа. Все цементы, полученные из нетрадиционного сырья имеют повышенную прочность [93, 113].

Повышение прочности цементов из нетрадиционного сырья, видимо, можно объяснить некоторым улучшением кристаллизации клинкерных минералов, улучшением структуры клинкеров. Таким образом, прочность образцов цементного камня, полученного из нетрадиционного сырья через 28 суток твердения составляет 42,26-45,96 МПа, что превышает прочность контрольных образцов на 1-4 МПа.

4.2 Изучение процессов гидратации и твердения цементов, полученных по малоэнергетическим технологиям

Гидратация – процесс взаимодействия клинкерных минералов с водой в результате чего образуются продукты гидратации или гидратные фазы, приводящие к постепенному затвердеванию цементного теста с превращением в твердый цементный камень. При гидратации цемента с водой формируются различные продукты - гидросиликаты кальция, портландит, гидроалюминаты, моносulfоалюминат кальция, гидросulfоалюминаты и др. [14, 113, 114].

Продукты гидратации цементов из клинкеров, полученных из традиционного и энергосберегающего составов сырьевых шихт, исследованы на рентгеновском аппарате ДРОН-3. Рентгенограммы приведены на рисунках 32 и 33.

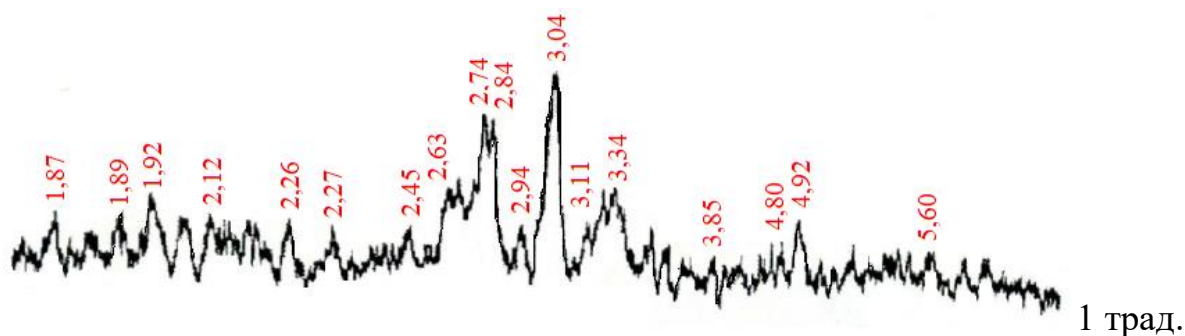


Рисунок 32 - Рентгенограмма гидратированного цементного камня, полученного из традиционного сырья, через 28 сут твердения

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в цементном камне через 28 суток образовались следующие минералы: портландит Ca(OH)_2 $d = 4,92; 3,11; 2,63; 1,92 \text{ \AA}$; двухкальций гидросиликат $\text{C}_2\text{SH (A)}$ $d = 3,04; 2,84; 1,89 \text{ \AA}$; двухкальций гидросиликат $\text{C}_2\text{SH (B)}$ $d = 4,80; 2,94; 2,26; 1,87 \text{ \AA}$; моногидросульфалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $d = 5,60; 3,85; 2,74 \text{ \AA}$; вторичный карбонат кальция - CaCO_3 $d = 3,34; 2,45; 2,27; 2,12 \text{ \AA}$.

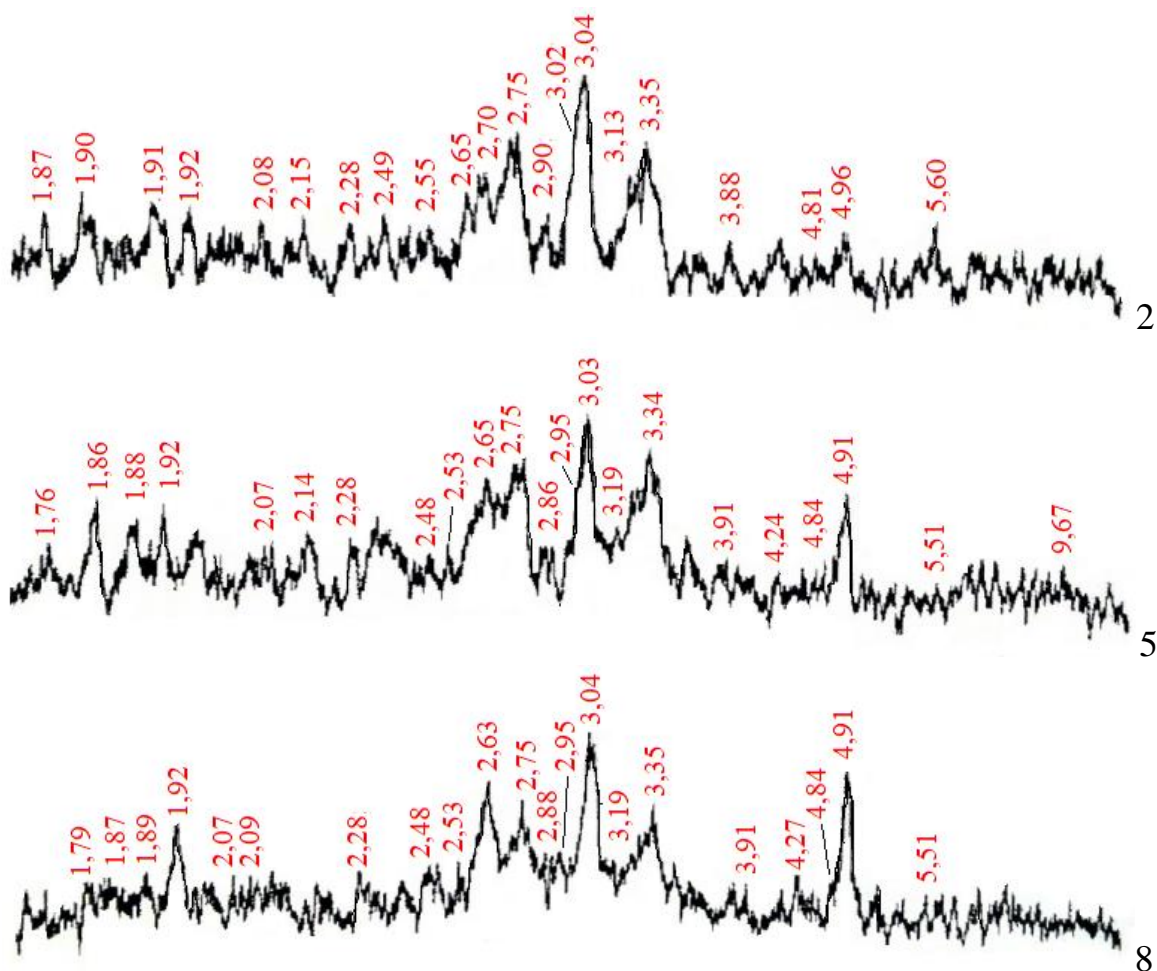


Рисунок 33 - Рентгенограммы гидратированных цементных камней через 28 сут, полученных по энерго- и ресурсосберегающей технологии

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что через 28 суток в цементном камне образовались следующие минералы:

1. цемент №2: портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $d=4,96; 3,13; 2,65; 1,92\text{\AA}$; двухкальциевый гидросиликат C_2SH (В) $d=4,81; 2,90; 2,28; 1,87\text{\AA}$; двухкальциевый гидросиликат C_2SH (А) $d=3,04; 2,70; 1,90\text{\AA}$; моногидросульфоалюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $d=5,60; 3,88; 2,75; 2,55\text{\AA}$; вторичный карбонат кальция - CaCO_3 $d=3,35; 2,49; 2,15\text{\AA}$.

2. цемент №5. портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $d=4,91; 3,19; 2,65; 1,76\text{\AA}$; двухкальций гидросиликат C_2SH (А) $d=3,03; 2,86\text{\AA}$; двухкальциевый гидросиликат C_2SH (В) $d=4,84; 2,95; 2,28; 1,88\text{\AA}$; моногидросульфоалюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $d=9,67; 5,51; 3,91; 2,75; 2,53\text{\AA}$; вторичный карбонат кальция CaCO_3 $d=4,24; 3,34; 2,48; 2,14\text{\AA}$.

3. цемент №8. портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $d=4,91; 3,19; 2,63; 1,79\text{\AA}$; двухкальциевый гидросиликат C_2SH (А) $d=3,04; 2,88; 1,89\text{\AA}$; C_2SH (В) $d=4,84; 2,95; 2,28\text{\AA}$; моногидросульфоалюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $d=5,51; 3,91; 2,75; 2,53\text{\AA}$; вторичный карбонат кальция - CaCO_3 $d=4,27; 3,35; 2,48; 2,09\text{\AA}$.

Таким образом, анализ рентгенограмм продуктов гидратации цементов полученных из традиционного и нетрадиционного сырья показал, что на всех рентгенограммах отмечаются минералы портландита, двухкальциевого гидросиликата C_2SH (А) и (В) форма, а также моногидросульфоалюмината Са и вторичного карбоната кальция. Необходимо отметить, что интенсивность дифракционных отражений, принадлежащих портландиту, возрастает с увеличением количества вводимых свинцовых шлаков [115, 129].

4.3 Дозиметрический контроль портландцемента, полученного по энергосберегающей технологии

Измерения портландцемента на радиоактивность проводили на аппарате радиометр-дозиметр «РКС-01Г-СОЛО» в лаборатории «Радиология» в Национальном центре экспертизы города Шымкент. Общий вид аппарата Радиометр-дозиметр «РКС-01Г-СОЛО» показан на рисунке 34.



Рисунок 34 - Радиометр-дозиметр «РКС-01Г-СОЛО»

Высокочувствительный радиометр-дозиметр «РКС-01Г-СОЛО» предназначен для определения источников гамма-излучения, для радиационного контроля окружающей среды, рабочих мест, установок и транспортных средств, для контроля металлолома, сырьевых и других видов материалов в том числе и строительных материалов. В приборе предусмотрен удобный автоматический поисковый режим контроля, имеется световая и звуковая сигнализации на превышение порога излучения. Прибор внесён в Государственный реестр РК №KZ.02.02.04397- 2014 [116].

Методика проведения радиационного контроля. Сначала испытуемый материал раскладывается слоем и проводится одно измерение мощности дозы гамма-излучения. Измерение проводится с помощью поискового радиометра по сетке в 0,1 м. Материал считается радиоактивно загрязненным, если МЭД гамма-излучения от поверхности лома превышает 0,2 мкЗв/час над естественным радиационным фоном местности.

Исследование проводилось на соответствие нормативных документов Министерства национальной экономики РК СТ РК1272-2004 [117]. Результаты измерений портландцемента на радиоактивность приведены в таблице 21.

Таблица 21 - Результаты измерений разработанного малоэнергоемкого портландцемента на радиоактивность

№	Наименование материала	Измеренная мощность экспозиционной дозы, мкЗв/час			Допустимая мощность экспозиционной дозы, мкЗв/час		
		На грант от пола (гранта)			На грант от пола (гранта)		
		1,5 м	1 м	0,1 м	1,5 м	1 м	0,1 м
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Портландцемент	-	-	0,11	-	-	0,2+фон

Показатель мощности экспозиционной дозы естественного фона равен 0,12 мкЗв/час, а допустимая мощность экспозиционной дозы 0,2 мкЗв/час. По результатам измерений портландцемента на радиоактивность, мощность экспозиционной дозы при 0,1 м составляет 0,11 мкЗв/час [118].

Таким образом, портландцемент, полученный нами из сырьевых смесей «Известняк+(отход угледобычи+тефритобазальт 1:1)+свинцовый шлак» при обжиге 1340°C не имеет радиоактивности. В составе портландцемента при измерении, мощность экспозиционной дозы не превышает допустимой нормы.

4.4 Исследования по получению малоэнергоемких цементов из техногенного сырья в лаборатории Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Для получения малоэнергоемких цементов нами использованы сырьевые и техногенные материалы: известняк Састюбинского месторождения, отходы угледобычи ленгерских шахт, тефритобазальт Даубабинского месторождения, свинцовый шлак АО «Южполиметалл» завода. Химический состав сырьевых материалов, отходов и магматических пород приведен в таблице 22.

Таблица 22 - Химический состав сырьевых материалов, отходов и магматических пород

Наименование,	Химический состав, мас. %																
	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	ппп	Прочие	Сумма
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	100,0
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	100,0
Отход угледобычи с учетом углерода	56,24	10,39	3,61	1,43	0,40	2,72	-	2,35	0,38	-	-	-	-	-	22,48	-	100,0
Отход угледобычи без углерода	66,36	12,26	4,26	1,68	0,47	3,33	-	2,77	0,46	-	-	-	-	-	8,25	0,16	100,0
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	-	-	100,0
Отход 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	100,0

Нами разработаны малоэнергоёмкие составы сырьевых смесей для получения клинкера, где вместо традиционного глинистого компонента предлагается использовать отходы угледобычи угольных шахт г. Ленгер и магматическую породу тефритобазальт, вместо дефицитных пиритных огарок – гранулированные свинцовые шлаки АО «Южполиметалл».

Рентгенофазовый анализ клинкеров проводили на стационарном рентгенофазовом аппарате ARL X'TRA. Из сырьевых материалов и техногенного сырья, предварительно размолотых до остатка на сите №008 10-14%, были составлены сырьевые смеси для получения клинкеров.

Расчеты сырьевых смесей выполнены на персональном компьютере по программе «ROCS» [119, 134]. Эксперименты проводили в лаборатории кафедры «Технологии цемента и композиционных материалов» Белгородского государственного технологического университета им. В.Г.Шухова (Россия). Из приготовленных смесей формовались таблетки диаметром 3 см и высотой 1,0 см при давлении прессования 20 МПа. Обжиг таблеток проводился в лабораторной электропечи при температуре 1340 – 1450°C.

Обожженные таблетки размалывались для определения свободного СаО и выполнения РФА и электронно-микроскопического анализов. Определение СаО_{св} проводили этилово-глицератным методом по ГОСТ 5382-91 [72]. Физико-механические испытания цементов проводили на малых образцах 1,41x1,41x1,41 см.

Выполнены расчеты трехкомпонентных энерго- ресурсосберегающих сырьевых смесей на основе - известняка, тефритобазальта и техногенного сырья (отход угледобычи, свинцовых шлаков): «Известняк+(отход угледобычи+тефритобазальт (1:1)+свинцовый шлак».

При подборе составов сырьевых смесей КН изменяли от 0,84 до 0,94, силикатный модуль от 2,0 до 2,4. При этом величина глиноземистого модуля изменяется в зависимости от вида компонентов, n и КН от 0,95 до 1,42.

В сырьевой смеси Известняк +(отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) +свинцовый шлак в качестве алюмосодержащего компонента используется смесь «отход угледобычи+тефритобазальт» в соотношении 1:1. В составе малоэнергоёмких сырьевых смесей содержатся три нетрадиционных компонента которые составляют в сумме около 23-26%. Эти сырьевые смеси должны быть наиболее эффективными с точки зрения энергосбережения. В зависимости от КН и модулей удельный расход сырья на 1 т клинкера составляет 1440-1500 кг/т, что примерно на 100 кг ниже, чем в традиционных сырьевых смесях. Расход свинцового шлака составляет от 29 до 79 кг/т клинкера (таблица 23-24).

Таблица 23 - Химический состав малоэнергоемких трехкомпонентных сырьевых смесей и удельный расход сырья «Известняк + (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак»

Смеси	Состав сырьевой смеси, мас. %			Удельный расход сырья, т/т клинкера			КН	Модули		Химический состав сырьевой смеси, мас. %							
	известняк	отход угледобычи+тефритобазальт (1:1)	свинцовый шлак	известняк	отход угледобычи+тефритобазальт (1:1)	свинцовый шлак		n	p	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	прочие
1	74,71	19,95	5,34	1,109	0,296	0,079	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	0,84	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	0,84	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	0,86	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	0,86	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	0,86	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	0,88	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	0,88	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	0,88	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	0,90	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	0,90	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	0,90	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	0,92	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	0,92	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	0,92	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	0,94	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	0,94	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	0,94	2,4	1,39	13,92	3,37	2,43	43,39	0,83	0,49	34,03	0,44

Таблица 24 - Химико-минералогический состав клинкеров на основе малоэнергоемких трехкомпонентных сырьевых смесей «Известняк +(отход угледобычи+тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак»

Смеси	Химический состав клинкера, мас. %							КН	Модули		Минералогический состав, мас.%						ЖФ при 1450 °С	ТЭК, ккал/кг	G _{топл} , кг усл. топл/т кл
	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 расчетов сырьевых смесей «Известняк+(отход угледобычи+тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак» 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 величины силикатного модуля от 2,0 до 2,4 приводит к постепенному увеличению доли углеотхода от 9,1 до 11,0%. Глиноземный модуль оптимальный, составляет $p=0,95-1,42$.

Содержание C_3A в клинкерах составляет 4,34-8,0%. Эти клинкера пригодны для получения специальных сульфатостойких портланд- и шлакопортландцементов, где в зависимости от вида C_3A может быть не более 7,0%, суммарное содержание C_3A и C_4AF не более 22% [120].

В сырьевую смесь вместо огарков вводились свинцовые шлаки. Содержание оксида железа в свинцовых шлаках ниже, чем в огарках. С увеличением величины КН от 0,84 до 0,94 содержание свинцового шлака уменьшается 5,34% до 1,94%. Удельный расход свинцового шлака на 1 т клинкера составляет от 30 до 80 кг. В составе шлака содержится до 4-5% оксида цинка, который оказывает минерализующее действие на процесс обжига клинкера. Это позволит снизить температуру обжига клинкера, повысить производительность печей и уменьшить расход топлива [120, 130].

Тефритобазальт, вводимый 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 силикатном модуле $n=2,0-2,4$ расчетный минералогический состав малоэнергоемких клинкеров составляет, %: $C_3S=55-65$; $C_2S=11-18$; $C_3A=4,3-7,5$; $C_4AF=11-16$. При пониженных величинах глиноземного модуля на этих клинкерах можно выпускать сульфатостойкие портланд- и шлакопортландцементы.

Установлены закономерности изменения химико-минералогического состава клинкеров от величины КН и модулей. С повышением величины силикатного модуля независимо от КН увеличивается глиноземистый модуль от $p=0,95$ до 1,42. При КН=0,92 содержание алита при повышении силикатного модуля с 2,0 до 2,4 возрастает от 59 до 61%, содержание C_3A увеличивается с 4,43 до 7,44% [120, 130].

Таким образом, клинкера из сырьевой смеси «Известняк+отход угледобычи+тефритобазальт (1:1)+свинцовый шлак» №1, 4, 7, 10, 13 и 16 содержат не более 5% C_3A и пригодны для получения клинкеров сульфатостойких портландцементов с минеральной добавкой ЦЕМ II/A-III СС, ЦЕМ II/B-III СС, ЦЕМ II/A-II СС, ЦЕМ II/A-K СС. Клинкеры из сырьевой смеси (№2, 5, 8, 11, 14 и 17) содержат не более 7% C_3A , 5 % Al_2O_3 и 5% MgO , сумма (C_3A и C_4AF)<22 % и они пригодны для получения клинкеров сульфатостойких шлакопортландцементов ЦЕМ III/A СС. В малоэнергоемких

сырьевых смесях определены показатели по расходу условного топлива на обжиг 1 т клинкера, включающие такие показатели как количество жидкой фазы при 1450°C и тепловой эффект клинкерообразования (ТЭК, ккал/кг). Как видно из данных таблиц 23 и 24 с повышением КН от 0,84 до 0,94 и силикатного модуля с 2,0 до 2,4 количество жидкой фазы клинкера снижается с 31,67% до 26,54%, тепловой эффект клинкерообразования увеличивается от 348,9 до 386,4 ккал/кг, расход условного топлива на обжиг 1 т клинкера увеличивается от 193,9 до 202,6 кг усл. топл/т клинкера.

Из вышеуказанных сырьевых материалов и техногенного сырья, предварительно размолотых до остатка на сите №008 10-14%, были составлены 2 сырьевые смеси. Из смесей формовались таблетки диаметром 1 см и высотой 1,0 см при давлении 20 МПа. Обжиг таблеток проводился в лабораторной печи при 1350, 1400 и 1450°C. Подъем температура ~ 2 часа, выдержка при максимальной температуре 30 мин. Обожженные таблетки размалывались для определения свободной СаО (таблица 25) и выполнения РФА.

Таблица 25 - Результаты обжига малоэнергоемких сырьевых смесей

Сырьевые смеси	Состав сырьевой смеси, мас.%		
	Известняк	Отход угледобычи + тефритобазальт (1:1)	Свинцовый шлак
1-14	77,02	19,57	3,41
2-16	76,72	18,21	5,06

Продолжение таблицы 25

Сырьевые смеси	КН	Модули		Содержание СаО свободной, %, при температуре обжига, °С		
		п	р	1350	1400	1450
1-14	0,92	2,2	1,15	2,1	1,9	0,6
2-16	0,94	2,0	0,95	0,2	-	-

Как видно из данных таблицы 25, сырьевая смесь № 1-14 с КН = 0,92 при 1350°C содержит 2,1% СаО_{св}, при 1400°C – 1,9% СаО, что свидетельствует о достаточно полном усвоении извести в клинкерные минералы.

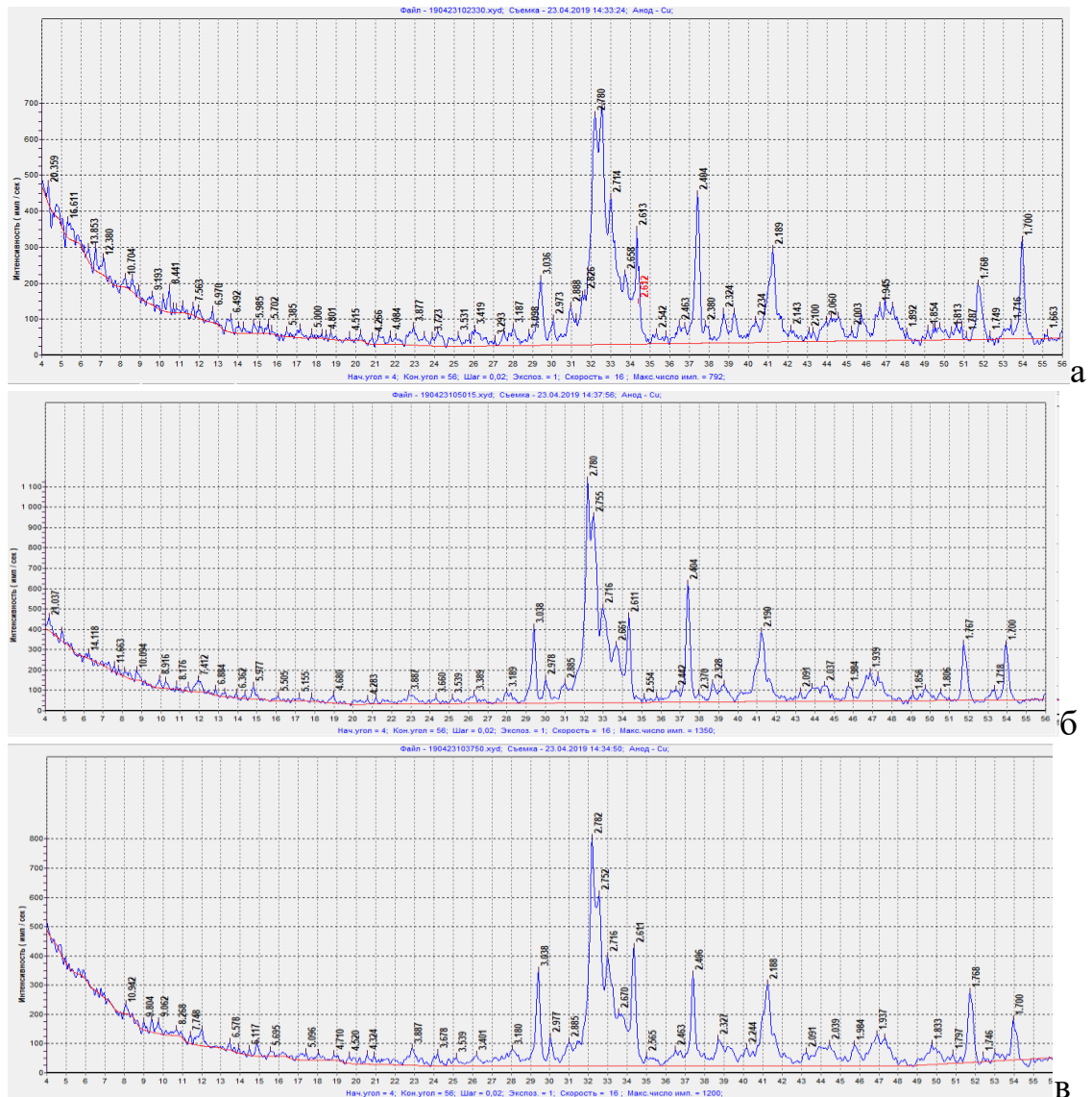
Сырьевая смесь №2-16, где свинцовый шлак вводится в большем количестве 5,06% и имеет больший КН=0,94, обжигается значительно лучше. Содержание СаО_{св} при 1350 °С составляет 0,2%. Температура обжига клинкера снижается на 100°C по сравнению с традиционной смесью, обжигаемой при 1450°C. Этому, вероятно, способствует свинцовый шлак, который оказывает минерализующее действие. Оксид цинка, содержащийся в свинцовом шлаке, позволяет завершить процессы клинкерообразования при 1350°C [120, 130].

С повышением температуры обжига содержание СаО_{св} монотонно снижается. В целом минерализующее действие свинцового шлака и тефритобазальта будут 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 способствовать уменьшению расхода топлива [120].

Сравнивая процесс спекания смесей №14 и №16 с КН равными 0,92 и 0,94 и различающихся величиной силикатного модуля, напрашивается вывод, что в ресурсосберегающих сырьевых смесях, также как и в традиционных, силикатный модуль оказывает более значимое влияние на процесс спекания, чем коэффициент насыщения.

На рентгенограммах клинкеров, полученных обжигом при температуре 1350, 1400 и 1450°C энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей №14, обнаруживаются слабые линии, характерные для $\text{CaO}_{\text{св}}$ (рисунок 35 а, б, в).



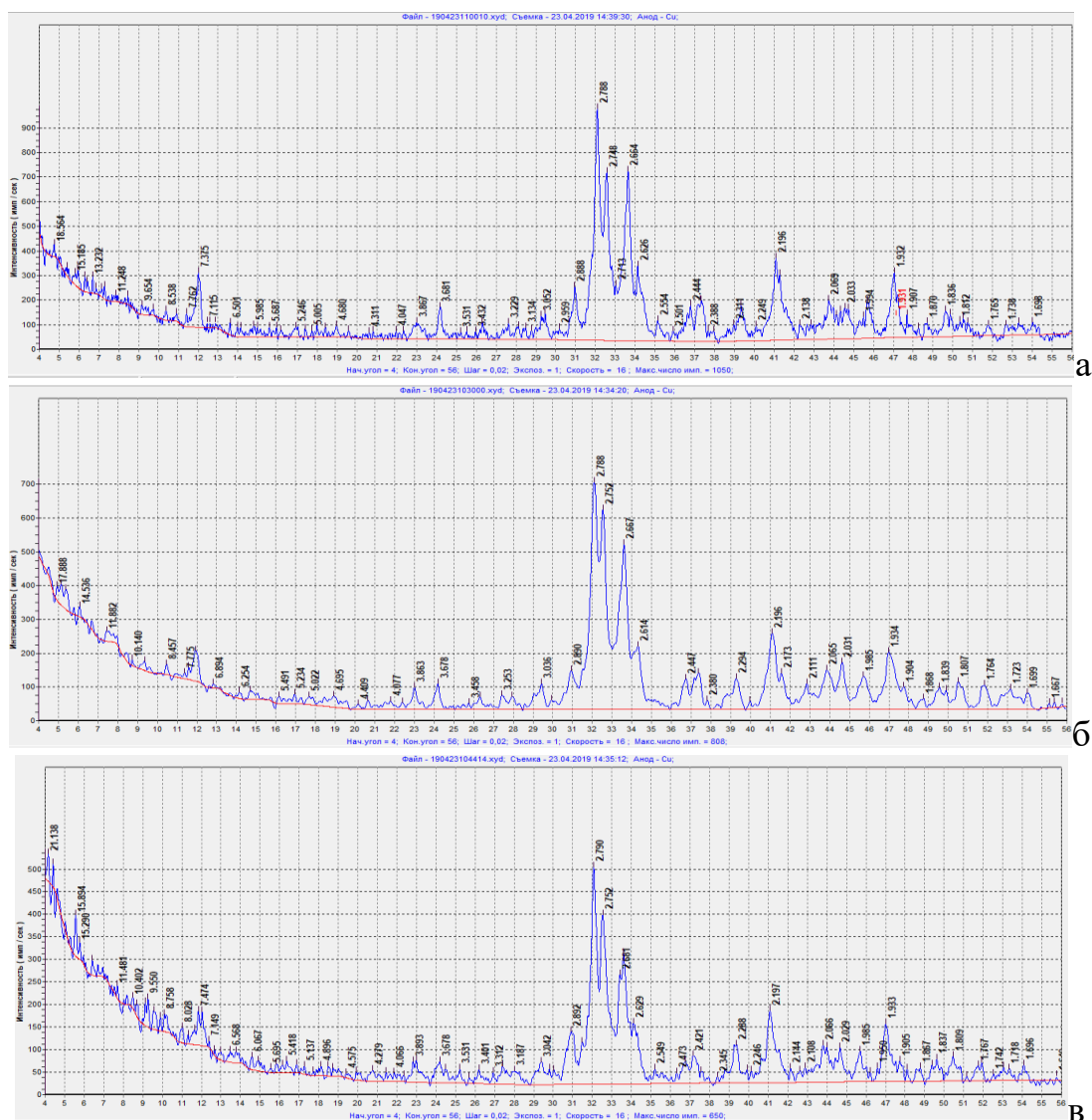
а) клинкер №14, обжиг при температуре 1350 °C; б) клинкер №14, обжиг при температуре 1400 °C; в) клинкер №14, обжиг при температуре 1450 °C

Рисунок 35 – Рентгенограммы клинкеров из сырьевой смеси №14

При обжиге при 1350°C энерго- ресурсосберегающей сырьевой смеси №14 «Известняк +(отход угледобычи+тефритобазальт (1:1) + свинцовый шлак» образовались следующие клинкерные минералы: алит (C_3S) $d=2,18; 2,61; 2,78; 3,03\text{\AA}$; белит (C_2S) $d = 1,74; 1,94; 2,71; 2,82\text{\AA}$; трехкальциевый алюминат (C_3A) $d=1,89; 2,82; 2,97; 4,08\text{\AA}$; четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF) $d=2,003; 2,14; 2,65\text{\AA}$; оксид кальция (CaO) малоинтенсивные $d=1,70; 2,38; 2,46\text{\AA}$.

С повышением температуры обжига линии, характерные для CaO свободной, значительно уменьшаются в интенсивности и исчезают.

На рентгенограммах клинкеров №16, полученных обжигом при температуре 1350, 1400 и 1450°C энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей, линий, характерных для свободной CaO , не обнаруживается (рисунок 36 а, б, в).



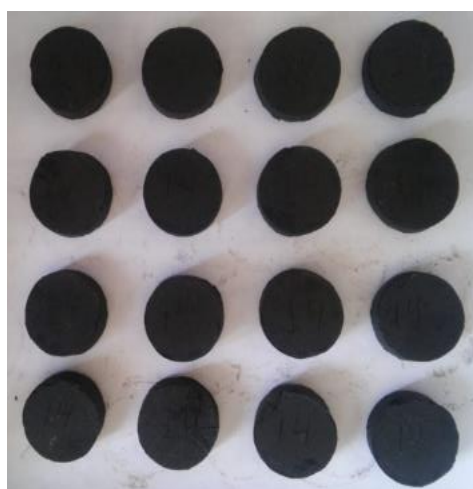
а) клинкер №16, обжиг при температуре 1350 °C; б) клинкер №16, обжиг при температуре 1400 °C; в) клинкер №16, обжиг при температуре 1450 °C

Рисунок 36 – Рентгенограммы клинкеров из сырьевой смеси №16

В температурном интервале 1350 - 1450 °С в спеках ресурсосберегающей сырьевой смеси №16 образовались следующие клинкерные минералы: C_3S $d=2,19; 2,62; 2,78; 3,05\text{Å}$; C_2S $d=1,73; 1,93; 2,74; 2,88\text{Å}$; C_3A $d=1,87; 1,90; 2,95; 4,04\text{Å}$; C_4AF $d=2,03; 2,13; 2,66\text{Å}$; пики, характерные для CaO свободной, отсутствуют.

При обжиге клинкеров тефритобазальт и свинцовый шлак способствуют завершению процессов клинкерообразования при температурах на 100 °С ниже, чем в традиционных сырьевых смесях. Свинцовый шлак и тефритобазальт вместе оказывают минерализующее действие, ускоряют процессы клинкерообразования, способствуют снижению температуры обжига, интенсифицируют процесс спекания клинкера. Жидкая фаза появляется при более низких температурах, в большем количестве и с улучшенными свойствами. Содержание свободного CaO в клинкерах составляет 0,2%. Оксид цинка является минерализатором процесса образования минералов при получении клинкера. Ионы Zn^{2+} замещают Ca^{2+} в кристаллических решетках минералов с образованием твердых растворов. Растворимость оксида цинка в C_3S несколько более 2% [82].

Следующей задачей исследования было получить большую по массе партию малоэнергоемких клинкеров и цементов и изучить их физико-механические свойства. Для получения клинкеров сульфатостойких цементов в опытно-лабораторных условиях были приготовлены 2 партии сырьевых смесей из материалов и отходов промышленности, предварительно размолотых до остатка на сите №008 10-12%: Известняк + (отход угледобычи+тефритобазальт (1:1)+ свинцовый шлак. Из сырьевых смесей, полученных в опытно-лабораторных условиях, формовались таблетки диаметром 3 см и высотой 1 см при давлении формования 20 МПа. Обжиг таблеток проводился в лабораторной электропечи при температуре 1340°С и 1450°С. Обжиг постепенный, выдержка при максимальной температуре составляла 30 минут. Обожженные клинкеры показаны на рисунке 37.



Клинкер №14, обожженный при 1450 °С



Клинкер №16, обожженный при 1340 °С

Рисунок 37 – Малоэнергоемкие клинкеры

Обожженные таблетки тонко размалывались для определения свободного оксида кальция и выполнения электронно-микроскопического анализа. В таблице 26 представлено влияние составов сырьевых смесей на процесс связывания оксида кальция в клинкерные минералы.

Таблица 26 - Влияние составов сырьевых смесей на процесс связывания оксида кальция в клинкерные минералы

Смесь	Состав сырьевой смеси, мас.%			Удельный расход сырья, т/т клинкера			КН	Модули		Кол-во СаО _{св.} , %	
	Известняк	Отход угледобычи +тефрито базальт (1:1)	Свинцовый шлак	Известняк	Отход угледобычи +тефрито базальт (1:1)	Свинцовый шлак		n	p		
1-14	77,02	19,57	3,41	1,160	0,295	0,051	0,92	2,2	1,15	при 1450 °С	0,7
2-16	76,72	18,21	5,06	1,151	0,273	0,076	0,94	2,0	0,95	при 1340 °С	-

Из каждой партии сырьевых смесей после обжига получено по 150 г клинкера. В клинкерах, полученных при обжиге при 1450°С, содержание СаО_{св} составило 0,7%. В клинкере из второй смеси при обжиге при 1340°С, оксид кальция полностью связан, СаО свободного в составе клинкера не выявлено. Клинкер № 16 получился более плотным и спеченным, чем клинкер №14. В сырьевой шихте №16 содержится 5,06% свинцового шлака, в шихте №14 – 3,41%. Микроскопический анализ полученных цементов (рисунок 36) показал, что в цементе №14 содержится 0,41% оксида цинка, а в цементе №16 – 0,88%. Лучшее спекание клинкера №16 кроме этого обусловлено также меньшей величиной силикатного модуля, что обуславливает образование повышенного количества жидкой фазы при обжиге [120]. Результаты помола экспериментальных цементов показаны в таблице 27.

Таблица 27 - Результаты процесса помола экспериментальных цементов

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

В лабораторной шаровой мельнице были размолоты цементы с добавлением 4,5% гипса. Остаток на сите №02 и №008 определяли через каждые 10 мин,

общее время помола составляло 40 мин. Исследование кинетики помола показывает что, температура обжига и количество введенных в сырьевую шихту свинцовых шлаков оказывают заметное влияние на процесс помола цементов. Более спеченный клинкер № 16 размалывается хуже, чем более пористый и менее спеченный клинкер №14. Через 40 мин помола остаток цементов на сите №008 составляет 10,7-11,8%. Удельная поверхность цементов определена на приборе ПСХ-К в лаборатории кафедры «Технологии цемента, керамики и стекла» ЮКУ им. М. Ауэзова. По результатам анализа удельная поверхность цементов составляет 3384-3422 см²/г, а средний размер частиц 5,9-6,1 мкм [120].

Полученные цементы подвергались микроскопическому исследованию [75]. Результаты микроскопического анализа полученных цементов показаны рисунке 38.

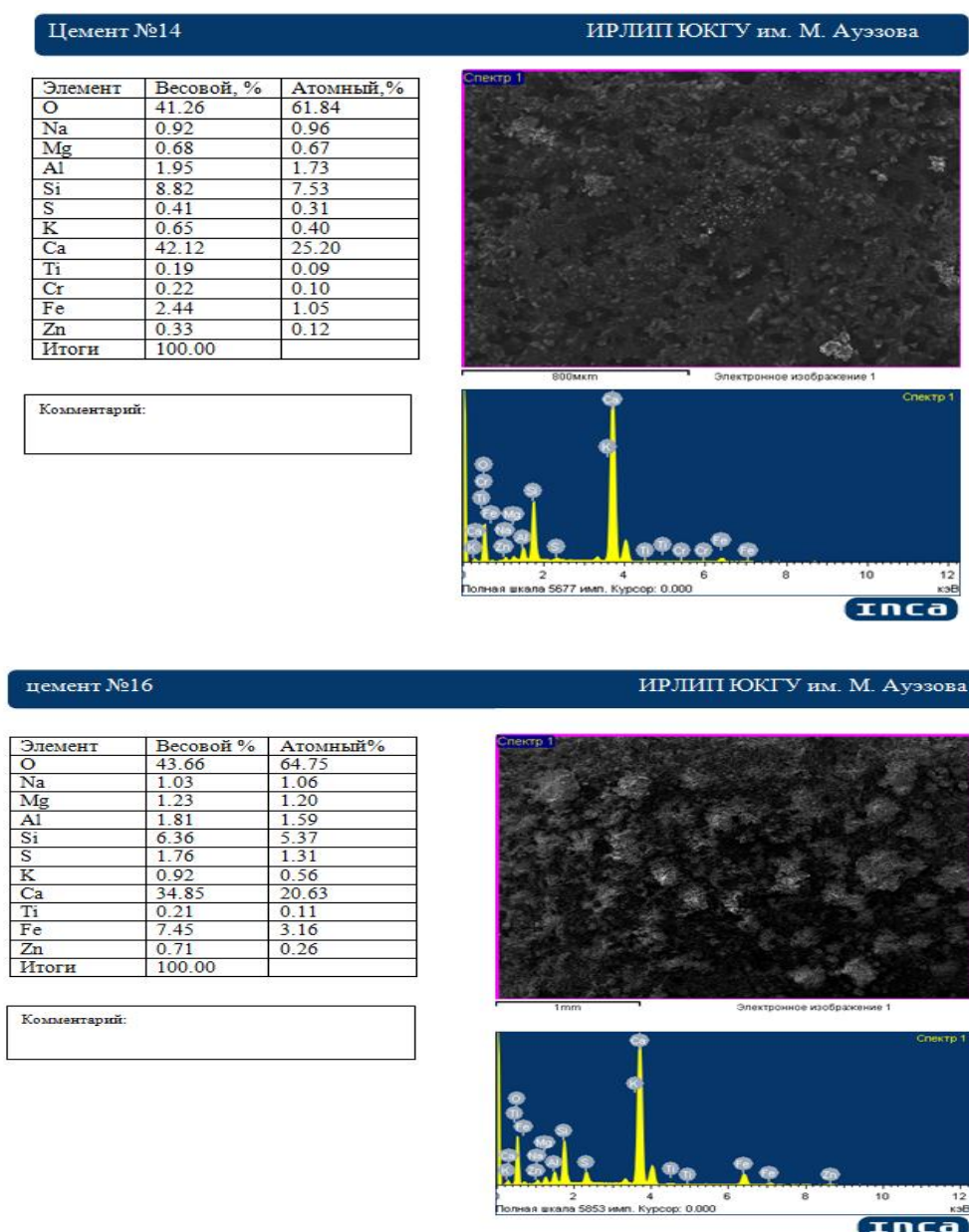


Рисунок 38 – Микроскопический анализ полученных цементов

По результатам микроскопического анализа содержание в портландцементях Pb и Cu не выявлено [115].

В лаборатории были испытаны физико-механические свойства экспериментальных портландцементов в малых образцах 1,41x1,41x1,41 см через 7 и 28 суток. Результаты физико-механических испытаний показаны в таблице 28.

Таблица 28 - Физико-механические свойства экспериментальных портландцементов

Цемент	Остаток на сите, %		Удельная поверхность, см ² /г	Прочность малых образцов 1,41x1,41x1,41 см, кгс/см ² (МПа)	
	№02	№008		7 сут	28 сут
Цемент №14	2,6	10,7	3422	383,5 (39,1)	446,0 (45,5)
Цемент № 16	3,1	11,8	3384	308,3 (31,4)	417,2 (42,5)

Как видно из данных таблицы 28, предел прочности полученных цементов возрастает с увеличением сроков твердения. Через 28 суток прочность цементов при сжатии составляет 42,5-45,5 МПа.

4.5 Выводы по главе 4

1 Исследованы процессы помола, гидратации и твердения малоэнергоемких цементов. С увеличением сроков твердения прочность цементов возрастает. Через 28 суток прочность контрольного цемента при сжатии составляет 41,69 МПа, а цементов, полученных из нетрадиционного и техногенного сырья, составляет 42,26-45,96 МПа, что превышает прочность контрольных образцов на 1-4 МПа.

2 Изучены процессы гидратации цементов, полученных из традиционных и энергосберегающих составов сырьевых шихт. По результатам РФА анализа цементного камня зафиксированы минералы портландита, двукальциевого гидросиликата C_2SH (А) и (В) форма, а также моногидросульфатоалюмината кальция и вторичного карбоната кальция. Необходимо отметить, что интенсивность дифракционных отражений, принадлежащих портландиту, возрастает с увеличением количества вводимых свинцовых шлаков.

3 Проведен дозиметрический контроль портландцемента, полученного по энергосберегающей технологии. При измерении радиоактивности установлено, что мощность экспозиционной дозы не превышает допустимой нормы и составляет 0,11 мкЗв/час.

4 Лабораторные эксперименты, выполненные на кафедре «Технологии цемента и композиционных материалов» БГТУ им. В.Г. Шухова, подтвердили полученные ранее результаты. Процесс обжига разработанных малоэнергоемких сырьевых смесей, включающих известняк, 18,2-19,5 % (отход угледобычи + тефритобазальт (1:1) и 3,4-5,0 % свинцовых шлаков с $KN=0,92$ и $0,94$ завершается при 1340 °С, качество клинкера хорошее, содержание

свободного оксида кальция составляло 0,2-0,7 %. Прочность полученных портландцементов через 28 суток при сжатии составила 42,5-45,5 МПа.

5 Установлены закономерности изменения химико-минералогического состава клинкеров от величины КН и модулей в сырьевых смесях из нетрадиционного и техногенного сырья. С повышением величины силикатного модуля независимо от КН увеличивается глиноземистый модуль от $\rho=0,95$ до 1,42. При КН=0,92 содержание алита при повышении силикатного модуля с 2,0 до 2,4 возрастает от 59 до 61%, содержание C_3A увеличивается с 4,43 до 7,44%.

5 ИСПЫТАНИЯ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА

5.1 Испытания малоэнергоемкой технологии получения сульфатостойкого портландцемента в ТОО «Састобе Технолоджис»

Портландцемент - энергоемкий продукт. На выпуск 1 т цемента затрачивается до 5 т сырьевых материалов, добавок, топлива, воды и воздуха, в том числе 220-240 кг топлива (мокрый способ) и 110-140 кВт·ч электроэнергии. В себестоимости цементного клинкера стоимость затрат на топливо и электроэнергию достигает 50 % и более [121, 131].

Для получения малоэнергоемких сырьевых смесей нами использованы известняк Састюбинского месторождения, отходы угледобычи ленгерских шахт, свинцовый шлак АО «Южполиметалл» (таблица 8).

Нами разработаны малоэнергоемкие составы сырьевых смесей, где вместо традиционного глинистого компонента - лесса предлагается использовать отходы угледобычи угольных шахт г. Ленгер, вместо дефицитных пиритных огарок – гранулированные свинцовые шлаки завода АО «Южполиметалл».

В результате проведенных лабораторных исследований нами было установлено, что процессы клинкерообразования в разработанных малоэнергоемких сырьевых смесях завершаются при 1350°C, т.е. примерно на 100°C ниже, чем в традиционных сырьевых смесях, приготовленных из природного сырья. Химизм этого заключается в минерализующем действии свинцовых шлаков на процесс обжига цементного клинкера. Оксид цинка, содержащийся в свинцовом шлаке в количестве 7-12% оказывает минерализующее действие на процесс обжига. Свинцовый шлак вносит в обжигаемые цементные смеси такие каталитические элементы как Zn, Pb, Cu которые растворяясь в образующемся при обжиге клинкерном расплаве, интенсивно снижают его вязкость вследствие чего существенно повышается скорость лимитирующей стадии клинкерообразования – процесса растворения в клинкерном расплаве продуктов твердофазовых реакций C_2S , C_3A , C_4AF , CaO [68, 121, 131]. Так как реакции образования клинкера в предлагаемых нами малоэнергоемких сырьевых смесях будут протекать с гораздо большей скоростью, это позволяет повысить производительность печей не снижая температуру обжига, или не изменяя производительности обжиговых агрегатов снизить температуру обжига модифицированных клинкеров. В обоих случаях будет значительно снижен удельный расход топлива на обжиг единицы продукции. Кроме этого, содержащиеся в свинцовом шлаке каталитические элементы оптимально с точки зрения технологии влияют на процессы гранулообразования изменяют структурно-чувствительные свойства клинкерного расплава (интенсивно снижают вязкость и оказывают влияние на поверхностное натяжение клинкерной жидкой фазы), что стабилизирует

гранулометрический состав обжигаемого клинкера, улучшает работу вращающейся печи, повышает качество клинкера и цемента [122].

Пониженный расход сырья на 1 т клинкера обуславливает снижение удельного расхода топлива при обжиге за счет уменьшения массы материала, нагреваемого до температуры спекания при 1350-1400°C. Суммарное содержание двух видов промышленных отходов в составе сырьевой смеси составляет 26,26-27,33% или 401-414 кг/т клинкера. Предлагаемая нами энерго-ресурсосберегающая технология соответствует ГОСТу Р54194-2010. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности [81], позволит постепенно утилизировать два вида отходов, загрязняющих окружающую среду, и избавиться от двух источников, наносящих вред экологии южного региона Республики Казахстан.

Производственные испытания проводились при обжиге традиционной заводской известняково-лессовой сырьевой шихты при введении огарок и энергосберегающей сырьевой шихты, состоящей из 73,74% известняка, 18,49% отходов угледобычи ленгерских шахт и 7,77% свинцовых шлаков в течение 3 суток. Коэффициент насыщения клинкера КН составлял 0,92, силикатный модуль $n=2,2$, глиноземистый $r=0,78$, что обеспечивало получение сульфатостойкого клинкера с содержанием C_3A 2-2,5%. Полученный клинкер по минералогическому и химическому составу соответствует требованиям ГОСТ 22264-2013 [79] на сульфатостойкий портландцемент. Этот клинкер нормированного состава пригоден также и для получения общестроительных портландцементов, а также цементов для покрытий автомобильных дорог и аэродромов (ГОСТ 10178-85), в которых содержание C_3A не должно превышать 8% [80].

Производственные испытания проводились при различных режимах обжига, при температурах обжига 1350-1400°C, т.к. свинцовый шлак оказывает минерализующее действие и снижает температуру клинкерообразования на 50-100°C. Отходы угледобычи содержат 15-22% угля и позволяют снизить удельный расход форсуночного топлива. В целом это позволит повысить производительность печи и снизить удельный расход топлива.

После введения печи в заданный режим снимали параметры работы через каждый 1 час и каждые 2 часа отбирали пробы клинкера для физико-механических испытаний. Необходимо было оценить влияние дозировки отходов угледобычи, свинцовых шлаков на процесс обжига, на минералогический состав и структуру, активность клинкера и на степень усвоения оксида кальция. Были определены расход топлива, производительность печи при энергосберегающем обжиге клинкера [120, 123].

Отбор проб клинкера проводился из холодильника через каждые 2 часа. Определение $CaO_{св.}$ проводилось каждые 2 часа в смену и из средней пробы, также из средней пробы клинкера проводился химический анализ. В цехе «Помол» на мельницах Ø3х14 м были размолоты цементы с 5% гипса, удельная поверхность составляла 270-280 м²/кг, остаток на сите № 008 12-13%. В лаборатории были испытаны свойства цементов на соответствие требованиям

ГОСТ 22264-2013 и ГОСТ 10178-85, заформованы образцы, проведены физико-механические испытания цементов по ГОСТ 310.2-76 – 310.4-81.

При испытании учет основных показателей работы печи производился следующим способом: расход шлама определяли по диаграммам питания шламом; выход клинкера по расходу шлама с учетом пылевыноса; расход топлива по расходомеру; безвозвратный пылеунос с отходящими газами по расчету. Химические составы, КН и модули заводского и экспериментального сырьевых шламов и полученных при испытании клинкеров приведены в таблице 29.

Таблица 29 - Химические составы, КН и модули сырьевых шламов и клинкеров

Сырьевой шлам и клинкер	Химический состав, мас. %							КН	Модули	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп		n	p
Сырьевой шлам										
Заводской	13,57	2,53	2,89	45,33	0,64	0,24	34,27	1,057	2,5	0,88
Эксперимен- тальный	13,50	2,51	2,90	45,42	0,67	0,28	33,49	1,056	2,49	0,87
Цементный клинкер										
Заводской	22,49	4,13	4,38	67,36	0,92	0,24	-	0,94	2,64	0,94
Эксперимен- тальный	22,42	4,39	4,8	67,39	0,9	0,27	-	0,94	2,63	0,91

Как видно из данных, химические составы КН и модули заводского и экспериментального сырьевых шламов и полученных при испытании клинкеров в целом значительно не различаются. При помоле экспериментального сырьевого шлама в мельницу вводили 18,5% отходов угледобычи и 7,8% свинцовых шлаков [123]. Технологические показатели, характеризующие свойства заводского и экспериментального сырьевых шламов, работу вращающейся печи, полученные в процессе производственных испытаний, приведены в таблице 30.

Расход экспериментального шлама за испытание составил 4068 т, влажность шлама снизилась с 38 до 36% или на 2% за счет введения углеотходов, имеющих меньшую влагопотребность. Отходы угледобычи содержат до 20 % угля и оказывают интенсифицирующее действие на процесс тонкого помола сырьевых материалов в трубных шаровых мельницах, снижают удельный расход электроэнергии на процесс измельчения сырья [123].

Выработка экспериментального малоэнергоемкого клинкера за испытание составила 2471 т. В процессе обжига малоэнергоемкой сырьевой смеси установлено улучшение работы вращающейся печи, качество клинкера хорошее, вес литра клинкера незначительно снизился, клинкер более пористый ввиду выгорания угля из углеотходов, содержание CaO свободной составляло 0,5-1,5%, обмазка в зоне спекания устойчивая, температура обжига снизилась примерно на 100-110°C, средняя часовая производительность печи увеличилась с 30 т/ч до 34,5 т/ч или на 15,1%, расход натурального топлива снизился с 380

кг/т до 307,8 кг/т или на 19%, расход условного топлива снизился с 271 до 219,5 кг усл. топлива на 1 т клинкера.

Таблица 30 - Технологические показатели сырьевых шламов, топлива и работы печи

Показатели	Размерность	Величина показателей	
		Заводская сырьевая шихта	Экспериментальная
Продолжительность испытания	час	72	72
Расход шлама за испытание	т	3526	4078
Влажность шлама	%	38	36
Текучесть шлама по текучестемеру ТН-2	мм	65	64-65
Объемная масса (плотность)	кг/л	1,623	1,62
Титр	%	79,88	80
Тонкость помола-остаток на сите: №02	%	3,5	3,6
№008	%	11,5	11,7
Подача (вдувание) пыли электрофильтров	т/ч	3,6	3,56
Коэффициент насыщения		1,057	1,056
Содержание СО ₂ в сырье	%	34,27	33,12
Выработка клинкера за испытание	т	2150	2471
Вес 1 л клинкера	г	1580	1570
Температура на выходе из холодильника	°С	80	62
Содержание свободной СаО	%	0,62	0,52
Петрография клинкера			
Алит, %		69,34	69,2
Белит, %		12,16	12,0
С ₃ А, %		3,32	3,20
С ₄ АФ, %		13,32	13,60
Температура отходящих газов	°С	220	223
Марка применяемых топлив		Уголь месторождения Майкудук	
Расход за испытание	т	817	760,6
Влажность сырого угля	%	11	11,2
Влажность форсуночного угля	%	1,3	1,4
Тонкость помола форсуночного угля-остаток на сите:			
№ 020	%	2,4	2,5
№ 008	%	12,1	12,0
Содержание летучих V _{сух}	%	33	33,2
Содержание золы А _{сух}	%	20	20,1
Теплотворная способность Q _Н	кДж/кг	4920-5105	4940-5200
Температура	°С	68	70
Показатели работы печи			
Производительность	т/ч	30,0	34,53
Повышение производительности	т/ч - %	-	4,53 - 15,1
Удельный расход топлива натурального	кг/т	380	307,8
Удельный расход условного топлива	кг усл топ/т кл	271	219,5
Снижение удельного расхода топлива	%	-	19

Химизм улучшения процессов клинкерообразования в разработанных нами малоэнергоемких сырьевых смесях заключается в минерализующем действии малых составляющих свинцового шлака на высокотемпературные реакции минералообразования. Оксид цинка и другие каталитические элементы, содержащиеся в свинцовом шлаке, являются эффективными минерализаторами обжига цементного клинкера. Они способствуют улучшению свойств клинкерного расплава, быстрому растворению в расплаве образовавшихся ранее силикатов, алюминатов, алюмоферритов и оксида кальция с кристаллизацией трехкальциевого силиката. Происходит четкая кристаллизация минералов, распределение их равномерное. Клинкер представлен мелко-, средне- и реже крупнозернистым алитом, белит кристаллизуется в виде округлых кристаллов [123].

Таким образом, эффективность обжига разработанных малоэнергоемких сырьевых шихт доказана в производственных условиях на промышленной печи Састюбинского цементного завода.

Полученные в процессе испытаний клинкера были размолоты в заводских цементных мельницах размерами $\text{Ø}3 \times 14$ м и получены сульфатостойкие портландцементы. Помол производился до одинаковой тонкости по остатку на сите №008 12,1-12,3%, удельная поверхность цементов составляла $270 \text{ м}^2/\text{кг}$. Цементы выдержали испытание на равномерность изменения объема, нормальная густота цементного теста и сроки схватывания находятся в пределах требований ГОСТ (таблица 31). Начало схватывания экспериментального сульфатостойкого цемента наступает через 2 часа 10 мин, конец – через 3 час 20 мин.

Таблица 31 - Нормальная густота и сроки схватывания цементов

Цемент	Остаток на сите № 008, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Равномерность изменения объема	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, ч-мин	
					начало	конец
Заводской	12,3	270,6	выдержал	26,0	2-10	3-00
Экспериментальный	12,1	270,1	выдержал	26,0	2-20	3-10

Исследованы физико-механические свойства заводского и экспериментального цементов по ГОСТ 310.4-81 на образцах – балочках размерами $4 \times 4 \times 16$ см твердевших в воде и в пропарочной камере. Результаты испытаний на прочность образцов $4 \times 4 \times 16$ см заводского и экспериментального опытного цемента показаны в таблице 32.

Таблица 32 - Физико-механические свойства заводского и экспериментального портландцементов

Цемент	Остаток на сите №008, %	Прочность образцов 4x4x16 см, МПа, после							
		естественное твердение						пропарка	
		при изгибе			на сжатие			изгиб	сжатие
		3сут	7сут	28сут	3сут	7сут	28сут		
Заводской	12,3	3,25	4,86	6,72	22,1	36,2	44,7	4,53	29,4
Экспериментальный	12,1	3,28	4,58	6,70	23,0	35,9	45,4	4,60	30,3

Как видно из данных таблицы 32, предел прочности полученных сульфатостойких цементов возрастает с увеличением сроков твердения. Через 28 суток прочность цементов при изгибе составляет 6,7 МПа, при сжатии - 45,4 МПа. Эти показатели соответствуют марке цемента по прочности М400. Прочность пропаренных образцов 4x4x16 см составила при изгибе 4,6 МПа, при сжатии – 30,3 МПа [123].

5.2 Разработка технологической схемы производства энерго- и ресурсосберегающих портландцементов с использованием отходов угледобычи, тефритобазальта и свинцового шлака

Нами разработана технологическая схема производства энерго- и ресурсосберегающих портландцементов с использованием отходов угледобычи ленгерских шахт Туркестанской обл., тефритобазальта Даубабинского месторождения Тюлькубасского района и свинцового шлака АО «Южполиметалл» завода. Схема приведена на рисунке 39.

Начальной технологической операцией получения клинкера является подготовка сырьевых материалов. Известняк и тефритобазальт подвергают грубому измельчению – дроблению. Для этого используют щековую и молотковую дробилки. Дробленые материалы складываются на складе сырья, затем ленточными транспортерами загружаются в бункеры сырьевых мельниц. Затем сырьевые материалы - известняк, отход угледобычи ленгерских шахт, тефритобазальт и свинцовый шлак дозируют весовыми дозаторами и подвергают тонкому измельчению – помолу в трубных сырьевых мельницах мельницах Ø3,2x15 м. В мельницы дозируют известняк 74,92%, отход угледобычи+тефритобазальт (1:1) 18,63%, свинцовый шлак 6,45% и воду в определенном соотношении, соответствующем требуемому химическому составу специальных клинкеров и портландцементов [124, 126]. Дозировку воды необходимо снизить, так как отход угледобычи оказывают разжижающее действие на шлам.

Приготовленный таким образом шлам, представляющий собой сметанообразную массу, насосами направляется в вертикальные бассейны для дальнейшей корректировки. Откорректированный шлам сливают в горизонтальный бассейн или расходный бачок, откуда равномерно с помощью насосов и дозирующих средств - расходомеров подается во вращающиеся печи

Ø4x150м и Ø3,6x150м. В результате вращения печи находящиеся в ней материалы пересыпаются, нагреваются, обжигаются и продвигаются из холодного конца в горячий конец. В области горения топлива (угля) развивается наиболее высокая температура обжигаемого материала -1350 °С и завершаются химические реакции, приводящие к образованию клинкера [124, 125].

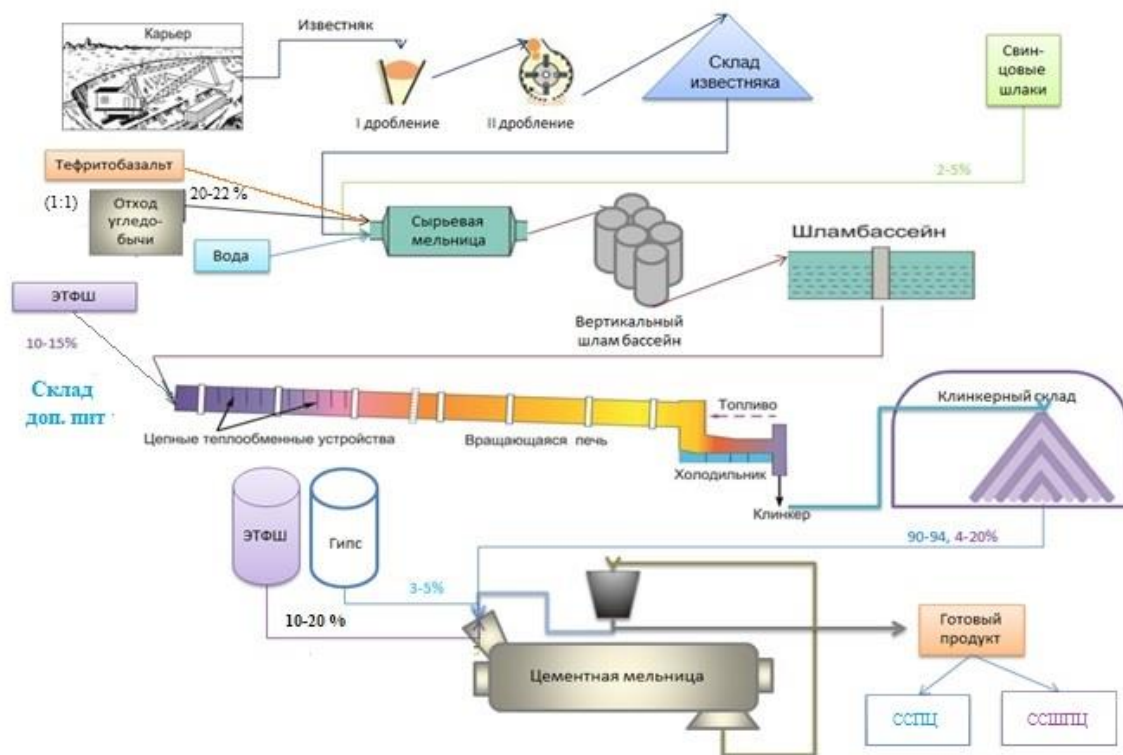


Рисунок 39 – Технологическая схема производства энерго- и ресурсосберегающих портландцементов с использованием отходов угледобычи, теффритобазальта и свинцового шлака

Процессы клинкерообразования при обжиге малоэнергоёмкой сырьевой шихты завершаются при температурах примерно на 100 °С ниже, поэтому необходимо снизить расход форсуночного топлива. Отходы угледобычи вносят в сырьевую шихту до 3-4% угля поэтому необходимо пропорционально снизить расход форсуночного топлива. Также необходимо увеличить питание печи, так как производительность печи увеличивается за счет использования техногенного сырья, содержащего меньшее количество карбонатной извести. Из печи клинкер поступает в ригельный холодильник. Охлажденный клинкер с температурой около 80 - 100°С транспортируется на склад.

Со склада клинкер после вылеживания в течение 6-8 сут направляют в бункера цементных мельниц, дозируют непосредственно на помол в цементные мельницы. Измельчение клинкера производится совместно с гипсом 3-5% и электротермофосфорным шлаком 10-20% для ПЦ с минеральной добавкой, 21-40% для получения ШПЦ. В результате совместного помола получается цемент – конечный продукт. Из мельниц цемент транспортируется в силосный склад.

Отгружают цемент потребителю в таре (в многослойных бумажных мешках, синтетических мешках) и навалом [124-126].

По результатам исследований составлен технологический регламент на процесс малоэнергоёмкого производства сульфатостойкого и дорожного цемента с использованием в качестве сырья и добавок отходов угледобычи и свинцовых шлаков в ТОО «Sas-Tobe Technologies». В регламенте приведены основные цеха завода и характеристики оборудования по мощности, описан технологический процесс малоэнергоёмкого производства цемента, приведены химические составы используемых сырьевых материалов и техногенных отходов, наименование производимой продукции, составы разработанных малоэнергоёмких сырьевых смесей, получаемых клинкеров и портландцементов, расход электроэнергии и удельный расход топлива.

5.3 Расчет ожидаемой экономической эффективности производства портландцемента по энерго- и ресурсосберегающей технологии

5.3.1. Расчет себестоимости портландцемента до внедрения технологии

Исходные данные взяты из данных завода ТОО «Састобе Технолоджис» за 2019 год.

- Известняк – 1600 тенге/т
- Лесс – 1200 тенге/т
- Пиритные огарки – 7800 тенге/т
- Уголь – 14000 тенге/т
- Гипс - 1100 тенге/т
- Тефритобазальт - 2200 тенге/т
- Отход угледобычи - 400 тенге/т
- Свинцовый шлак - 300 тенге/т
- Тариф электроэнергия - 1 кВт·ч = 17,88 тенге
- Количество рабочих по заводу - $N_{\text{рабочих}} = 240$ чел.
- Средняя заработная плата $ЗП_{\text{ср}} = 120\,000$ тенге/мес
- Производительность завода $P_z - 350\,000$ т цемента в год
- Производительность печи $P_{\text{п}} - 30$ т/час клинкера
- число часов работы печи в год $z = 5952$ ч.

Себестоимость портландцемента определяется по следующим статьям: [127, 128].

1. Затраты на сырье. Традиционным сырьем для производства портландцемента являются известняк, лесс и пиритные огарки. Соотношение компонентов, %.

Известняк	78,3 %
Лесс	20,34 %
Пиритные огарки	1,35 %
Модули $KH=0,95$; $n=2,5$; $p=1,69$	

Расход сырьевых материалов для получения на 1 т клинкера. Цена сырьевых материалов на 1 тонну.

Известняк	1180 кг	$C_{\text{изв}} = 1600$ тенге
Лесс	307 кг	$C_{\text{лесс}} = 1200$ тенге
Пиритные огарки	20 кг	$C_{\text{огар}} = 7800$ тенге

$$I_{\text{сырье}} = (V_{\text{изв}} \cdot C_{\text{изв}}) + (V_{\text{лесс}} \cdot C_{\text{лесс}}) + (V_{\text{огар}} \cdot C_{\text{огар}}) = (1,18 \cdot 1600) + (0,307 \cdot 1200) + (0,02 \cdot 7800) = 1888 + 368,4 + 156 = 2412,4 \text{ тенге/т.}$$

2. Затраты на топливо.

$V_{\text{уголь}} = 380$ кг/т	$C_{\text{уголь}} 1 \text{ т} = 14000$ тенге
-------------------------------	--

$$I_{\text{топлива}} = (0,38 \cdot 14000) = 5320 \text{ тенге/т.}$$

3. Затраты на электроэнергию.

$C_{\text{электроэнергия}} = 1$ кВт·ч = 17,88 тенге	$Q_{\text{потребление}} = 120$ кВт·ч/т
---	--

$$I_{\text{эл.энергия}} = 17,88 \cdot 120 = 2145,6 \text{ тенге/т}$$

4. Расход гипса на 1 т цемента.

Гипс	5 %	
Гипс	0,05 кг	$C_{\text{гипс}} = 1100$ тенге

$$I_{\text{гипс}} = (V_{\text{гипс}} \cdot C_{\text{гипс}}) = (0,05 \cdot 1100) = 55 \text{ тенге/т}$$

5. Расходы по оплате труда персонала.

$$N_{\text{рабочих}} = 240 \text{ чел.}$$

$$ЗП_{\text{ср}} = 120\,000 \text{ тенге/мес}$$

$$I_{\text{зп}} = 120000 \cdot 240 \cdot 12 / 350000 = 987,4 \text{ тенге/т}$$

6. Цеховые расходы, общезаводские расходы по заводской калькуляции ТОО «Састобе Технолоджис» за 2019 год.

$$I_{\text{цех}} = 1236,9 \text{ тенге/т}$$

$$I_{\text{общ зав}} = 1907,5 \text{ тенге/т}$$

7. Амортизационные расходы 7 % от общезаводских расходов, прочие расходы 2 % от общезаводских расходов.

$$I_{\text{амортизационные}} = 133,5 \text{ тенге/т}$$

$$I_{\text{прочие}} = 38,1 \text{ тенге/т}$$

8. Себестоимость производства цемента

$$C = I_{\text{сырье}} + I_{\text{топлива}} + I_{\text{эл.энергия}} + I_{\text{гипс}} + I_{\text{зп}} + I_{\text{цех}} + I_{\text{общ зав}} + I_{\text{амортизационные}} + I_{\text{прочие}} = 2412,4 + 5320 + 2145,6 + 55 + 987,4 + 1236,9 + 1907,5 + 133,5 + 38,1 = 14236 \text{ тенге/т}$$

Себестоимость 1 т цемента	14236,0 тенге
Рентабельность 20 % -	2847,3 тенге
Стоимость 1 т цемента без НДС	17083,3 тенге
Сумма НДС – 13 % -	2220,8 тенге
Стоимость 1 т цемента с НДС –	19304 тенге

9. Доход от реализации на 1 т цемента.

Рыночная цена 1 т портландцемента 21000-24500 тенге

21000-19304 = 1696 тенге

10. Годовой объем производство цемента.

$30 \cdot 2 \cdot 24 \cdot 310 \cdot 0,80 = 357\,120$ т

11. Годовой доход от реализации годового объема производства цемента

$1696 \cdot 350\,000 = 593\,600\,000$ тенге

5.3.2 Расчет ожидаемой экономической эффективности после внедрения энерго- и ресурсосберегающей технологии

1. Затраты на сырье. Предлагаемым нетрадиционным сырьем для производства портландцемента являются отходы угледобычи, тефритобазальт и свинцовый шлак. Соотношение компонентов разработанной энерго- и ресурсосберегающей сырьевой шихты, %.

Известняк 76,32 %

Отход угледобычи 10,55 %

Тефритобазальт 10,55 %

Свинцовый шлак 2,57 %

Модули $KH=0,90$; $n=2,5$; $p=1,27$

Расход сырьевых материалов для получения 1 т клинкера. Цена сырьевых материалов и техногенных продуктов на 1 тонну.

Известняк 1164 кг $C_{\text{изв}} = 1600$ тенге

Отход угледобычи 161 кг $C_{\text{отх угл}} = 400$ тенге

Тефритобазальт 161 кг $C_{\text{теф}} = 2200$ тенге

Свинцовый шлак 39 кг $C_{\text{свин}} = 300$ тенге

$I_{\text{сырье}} = (V_{\text{изв}} \cdot C_{\text{изв}}) + (V_{\text{отх угл}} \cdot C_{\text{отх угл}}) + (V_{\text{теф}} \cdot C_{\text{теф}}) + (V_{\text{свин}} \cdot C_{\text{свин}}) =$
 $(1,164 \cdot 1600) + (0,161 \cdot 400) + (0,161 \cdot 2200) + (0,039 \cdot 300) = 1862,4 + 64,4 + 354,2 +$
 $11,7 = 2292,7$ тенге/т.

2. Затраты на топливо.

$V_{\text{уголь}} = 307,8$ кг/т

$C_{\text{уголь}} 1 \text{ т} = 14000$ тенге

$I_{\text{топлива}} = (0,3078 \cdot 14000) = 4309,2$ тенге/т.

3. Затраты на электроэнергию.

$C_{\text{электроэнергия}} = 1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 17,88$ тенге

$Q_{\text{потребление}} = 120 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$

$I_{\text{эл.энергия}} = 17,88 \cdot 120 = 2145,6$ тенге/т

4. Расход гипса на 1 т цемента.

Гипс 5 %

Гипс 0,05 кг

$C_{\text{гипс}} = 1100$ тенге

$I_{\text{гипс}} = (V_{\text{гипс}} \cdot C_{\text{гипс}}) = (0,05 \cdot 1100) = 55$ тенге/т

5. Расходы по оплате труда персонала.

$$N_{\text{рабочих}} = 240 \text{ чел.}$$

$$ЗП_{\text{ср}} = 120,000 \text{ тенге/мес}$$

$$И_{\text{зп}} = 120000 \cdot 240 \cdot 12 / 350000 = 987,4 \text{ тенге/т}$$

6. Цеховые расходы, общезаводские расходы по заводской калькуляции ТОО «Састобе Технолоджис».

$$И_{\text{цех}} = 1236,9 \text{ тенге/т}$$

$$И_{\text{общ зав}} = 1907,5 \text{ тенге/т}$$

7. Амортизационные расходы 7 % от общей заводской расходы, прочие расходы 2 % от общей заводской расходы.

$$И_{\text{амортизационные}} = 133,5 \text{ тенге/т}$$

$$И_{\text{прочие}} = 38,1 \text{ тенге/т}$$

8. Себестоимость производства цемента.

$$C = И_{\text{сырье}} + И_{\text{топлива}} + И_{\text{эл.энергия}} + И_{\text{гипс}} + И_{\text{зп}} + И_{\text{цех}} + И_{\text{общ зав}} + И_{\text{амортизационные}} + И_{\text{прочие}} = 2292,7 + 4309,2 + 2145,6 + 55 + 987,4 + 1236,9 + 1907,5 + 133,5 + 38,1 = 13106 \text{ тенге/т}$$

Себестоимость 1 т цемента

13106 тенге

Рентабельность 20 % -

2621,2 тенге

Стоимость 1 т цемента без НДС

15727,2 тенге

Сумма НДС – 13 % -

2044,5 тенге

Стоимость 1 т цемента с НДС –

17772 тенге

9. Доход от реализации на 1 т цемента.

Рыночная цена 1 т портландцемента 21000-24500 тенге

$$21000 - 17772 = 3228 \text{ тенге}$$

10. Годовой объем производство цемента.

$$34,5 \cdot 2 \cdot 24 \cdot 310 \cdot 0,80 = 410 \text{ 688 т}$$

Производительность обжиговой печи увеличивается на 15 %.

$$350000 \cdot 1,15 = 402 \text{ 500 т}$$

11. Годовой доход от реализации годового объема производства цемента

$$3228 \cdot 402 \text{ 500} = 1 \text{ 299 270 000 тенге}$$

По расчету экономической эффективности до внедрения технологии стоимость 1 т цемента с НДС - 19304 тенге, годовой доход от реализации годового объема производства цемента составляет 593 600 000 тенге.

По расчету экономической эффективности после внедрения энергосберегающей технологии стоимость 1 т цемента с НДС – 17772 тенге, годовой доход от реализации годового объема производства цемента составляет 1 299 270 000 тенге.

$$1 \text{ 299 270 000} - 593 \text{ 600 000} = 705 \text{ 670 000 тенге}$$

Экономический эффект от внедрения энергосберегающей технологии на заводе ТОО «Састобе Технолоджис» составляет более 705,6 млн тенге.

Экономия произошла за счет введения в сырьевую смесь 10,55 % выгорающей добавки - отхода угледобычи, снижения расхода топлива, уменьшения влажности шлама с 38 % до 36 %, понижения температуры обжига клинкера с 1450 °С до 1350 °С, снижения доли карбонатной извести при введении свинцовых шлаков и тефритобазальтов [127, 128].

5.4 Выводы по главе 5

1 Производственные испытания в ТОО «Састобе Технолоджис» показали возможность энергосберегающего обжига клинкеров сульфатостойких цементов на основе сырьевых смесей, включающих известняк, 18,5 % отходов угледобычи ленгерских шахт и 7,77 % свинцовых шлаков.

В процессе обжига малоэнергоемкой сырьевой смеси установлено улучшение работы вращающейся печи, качество клинкера хорошее, содержание СаО свободной составляло 0,5-1,5 %, обмазка в зоне спекания устойчивая, температура обжига снизилась примерно на 100-110 °С, средняя часовая производительность печи увеличилась с 30 т/ч до 34,5 т/ч или на 15,1 %, расход натурального топлива снизился с 380 кг/т до 307,8 кг/т или на 19 %, расход условного топлива снизился с 271 до 219,5 кг усл. топлива на 1 т клинкера.

Проведены стандартные испытания портландцементов по ГОСТу. Прочность экспериментальных сульфатостойких цементов через 28 суток при изгибе составляет 6,7 МПа, при сжатии - 45,4 МПа, что соответствуют марке цемента по прочности М400. Прочность стандартных образцов после тепловлажностной обработки составила при сжатии более 30МПа. Прочность пропаренных образцов 4х4х16см составила при изгибе 4,6МПа, при сжатии – 30,3МПа.

2 Разработан технологический регламент (ТР 0295839) на технологический процесс малоэнергоемкого производства сульфатостойкого и дорожного цемента с использованием в качестве сырья и добавок отходов угледобычи и свинцовых шлаков в ТОО «Састобе Технолоджис».

3 Рассчитана экономическая эффективность производства портландцемента по энерго- и ресурсосберегающей технологии. По расчету до внедрения технологии стоимость 1 т цемента с НДС - 19304 тенге, годовой доход от реализации годового объема производства 350 000 т цемента составляет 593 600 000 тенге. По расчету экономической эффективности после внедрения энергосберегающей технологии стоимость 1 т цемента с НДС – 17772 тенге, годовой доход от реализации годового объема производства 402500 т цемента составляет 1 299 270 000 тенге. Экономический эффект от внедрения энергосберегающей технологии составляет более 705,6 млн тенге.

6 ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОО «ЗАНҒАР-2003-Z» И ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ

6.1 Исследования по получению стенового керамического кирпича с использованием отходов угледобычи ленгерских шахт

Для интенсификации процесса спекания и повышения физико-механических свойств стеновых керамических материалов исследовались отходы угледобычи Ленгерских шахт, тугоплавкая глина Ленгерского месторождения и лесс Жанакушского месторождения.

На первом этапе нами было приготовлено 13 двух- и трехкомпонентных составов шихт, где содержание отдельных компонентов изменялось: глины от 5 до 10%, отходов угледобычи от 5 до 40% (таблица 33). Из каждого состава было изготовлено по пять плиток с одинаковыми параметрами и режимами сушки и обжига. В ходе экспериментов были изучены воздушная усадка образцов при 105°C и огневая усадка при 900, 950, 1000, 1050, 1100°C [36]. Затем вычислили общую усадку. Свойства стенового керамического кирпича определяли в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия [86].

Как видно из данных таблицы 33, воздушная усадка в составах №1-4 зависит от содержания отхода угледобычи. С увеличением содержания отходов от 5 до 20% величина воздушной усадки снижается с 9,8% до 8,66%, аналогично в составах №5-8 с 8,15 до 7,46%. В двухкомпонентной шихте «Лесс+отход угледобычи» (составы №9-13) повышение содержания второго компонента с 5 до 40% приводит к снижению воздушной усадки с 7,66 до 6,23%. Это, видимо, объясняется тем, что возрастание доли малопластичного компонента - отходов угледобычи – приводит к закономерному снижению пластичности массы и снижению величины ее усадки [36]. Влияние отходов угледобычи на воздушную усадку показаны в рисунке 40.

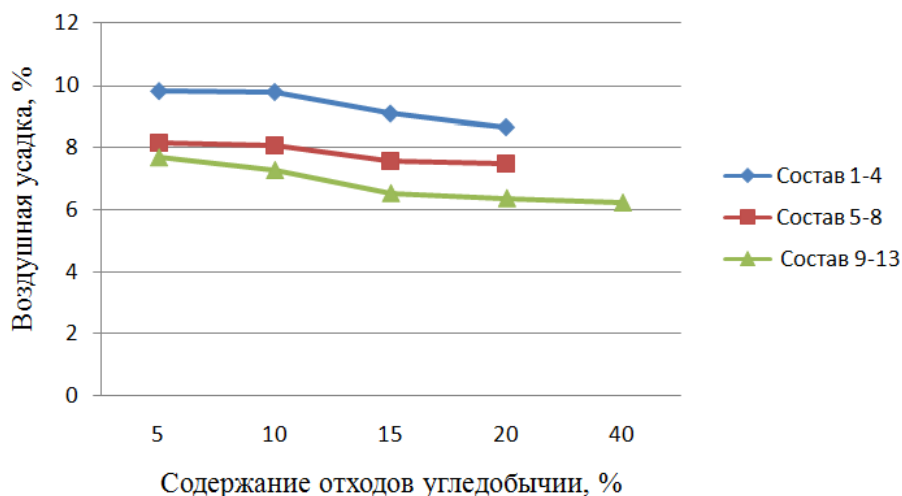


Рисунок 40 - Влияние отходов угледобычи на воздушную усадку

Таблица 33 - Влияние составов масс и температуры на воздушную, огневую и общую усадку

Соста- тавы	Состав массы, %			Влажность формования, %	Температура, °С					
	лесс	глина	отход угле добычи		105°С	900°С	950°С	1000°С	1050°С	1100°С
					воздушная усадка	огневая / общая усадка, %				
1	90	5	5	22	9,80	1,43/11,0	1,55/11,3	1,83/11,6	1,93/11,7	2,06/12,01
2	85	5	10	21	9,77	1,61/11,2	1,77/11,4	1,91/11,7	1,96/11,8	2,16/12,06
3	80	5	15	20	9,09	1,72/10,4	1,91/10,7	1,93/10,8	2,03/11,3	2,66/12,26
4	75	5	20	18	8,66	1,81/10,3	1,96/10,6	2,02/10,6	2,17/10,9	2,87/11,67
5	85	10	5	21	8,15	1,46/9,7	1,51/9,7	1,65/9,8	1,82/9,9	1,95/9,97
6	80	10	10	21	8,05	1,52/9,5	1,66/9,8	1,79/9,8	1,91/9,9	2,08/10,03
7	75	10	15	20	7,55	1,68/9,4	1,86/9,4	1,97/9,4	2,09/9,4	2,18/9,63
8	70	10	20	19	7,46	2,32/9,8	2,39/9,8	2,43/9,8	2,54/9,9	2,60/9,95
9	95	-	5	21	7,66	0,62/8,1	0,84/8,4	0,97/8,6	1,33/9,0	1,72/9,52
10	90	-	10	21	7,26	0,81/8,2	0,92/8,2	1,05/8,3	1,41/8,6	1,81/8,87
11	85	-	15	20	6,53	1,22/8,1	1,37/7,9	1,43/7,9	1,74/8,1	1,92/8,13
12	80	-	20	20	6,37	1,51/8,0	1,56/8,0	1,64/8,0	1,79/8,1	2,36/8,54
13	60	-	40	19	6,23	1,62/7,9	1,75/8,0	1,81/8,0	2,12/8,2	2,81/8,88

Как видно из данных таблицы 33, огневая усадка образцов из всех исследованных шихт зависит от температуры обжига: с повышением температуры обжига величина огневой усадки неуклонно возрастает достигая максимума при температуре 1100°C. В зависимости от компонентного состава она изменяется от 1,72% до 2,87%. В составах масс № 1-4 увеличение содержания отходов угледобычи с 5 до 20% приводит к постепенному возрастанию огневой усадки с 2,06 до 2,87%, в шихтах № 5-8, содержащих 10% глины, увеличение дозировки углеотходов повышает огневую усадку с 1,95 до 2,6%. В двухкомпонентной шихте «Лесс + отход угледобычи» (составы №9-13) повышение содержания второго компонента с 5 до 40 % приводит к постепенному увеличению огневой усадки с 1,72 до 2,81%. При всех исследованных температурах от 900 до 1100°C двухкомпонентные массы «Лесс+отход угледобычи» имеют значительно меньшую огневую усадку, чем массы, содержащие 5 или 10% ленгерской глины [36, 136, 137]. При изучении влияния составов масс и температуры на общую усадку (таблица 33) установлены аналогичные закономерности: составы масс № 9-13, не содержащие ленгерскую глину, имеют несколько меньшую общую усадку образцов. Повышение температуры обжига образцов закономерно приводит к монотонному увеличению величины общей усадки изделий. Влияние составов масс и температуры обжига на водопоглощение образцов показаны в таблице 34.

Таблица 34 - Влияние составов масс и температуры обжига на водопоглощение образцов

Составы	Состав массы, %			Водопоглощение, %, при температуре обжига, °С				
	лесс	глина	отход угледобычи	900°С	950°С	1000°С	1050°С	1100°С
1	90	5	5	11,75	11,6	11,4	11,0	8,6
2	85	5	10	11,5	11,4	11,3	11,2	8,5
3	80	5	15	11,4	11,2	11,3	10,5	7,1
4	75	5	20	11,3	11,2	10,9	10,2	6,9
5	85	10	5	11,6	11,8	11,8	11,9	6,3
6	80	10	10	11,5	11,7	11,7	11,8	6,9
7	75	10	15	11,2	11,4	11,5	11,7	9,8
8	70	10	20	11	11,3	11,4	11,6	9,9
9	95	-	5	11,4	11,5	11,6	11,2	7,3
10	90	-	10	11,3	11,5	11,6	11,4	7,4
11	85	-	15	11,2	11,6	11,8	11,7	8,4
12	80	-	20	11,2	11,7	11,9	11,8	8,9
13	60	-	40	11	11,9	11,7	11,2	9,5

Температура обжига определенным образом влияет на величину водопоглощения керамических образцов. При температурах обжига от 900 до 1050°C водопоглощение образцов изменяется совсем незначительно с 11-11,75% до 10,2-11%. Повышение температуры обжига приводит к заметному повышению

плотности спеков и водопоглощение образцов в зависимости от содержания глины и отходов угледобычи снижается до 6,3-9,9%.

В составах масс № 1-4 с 5% ленгерской глины повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 20% постепенно снижает водопоглощение образцов, обожженных при 1100°C с 8,6% до 6,9%. В составах масс №4-8, содержащих 10% ленгерской глины, повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 20% наоборот, постепенно повышает водопоглощение образцов, обожженных при 1100°C с 6,3% до 9,9% [36].

В составах масс № 9-13, состоящих только из лесса и ленгерских углеотходов, обожженных при максимальной температуре 1100°C, повышение доли отходов с 5 до 40% повышает водопотребность образцов с 7,3-7,4% до 9-9,5%. Это обусловлено тем, что с повышением количества вводимых отходов угледобычи возрастает количество угля, вводимого в состав смесей. Содержание угля в отходах составляет порядка ~ 20%. В сырьевой массе № 13 содержится около 8% угля. Это позволит значительно снизить удельный расход топлива на обжиг единицы продукции, уменьшить себестоимость керамического кирпича, увеличить рентабельность производства и прибыль предприятия [136, 137]. При высоких температурах уголь выгорает, пористость спеков возрастает, что и приводит к повышению водопоглощения образцов из смесей № 12-13 до 9,5% [36]. По требованию ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия водопоглощение кирпича должно быть не менее 6%. Таким образом, образцы из всех 13 составов, обожженные при температурах от 900 до 1100°C имеют водопоглощение свыше 6 % и соответствуют этому требованию ГОСТ 530-2012.

6.2 Влияние составов масс на физико-механические показатели образцов 5х5х5 см

Для проведения испытания нами были приготовлены образцы размерами 5х5х5см из 13 двух- и трехкомпонентных составов шихт, где содержание отдельных компонентов изменялось: глины от 5 до 10%, отходов угледобычи от 5 до 40%. Подготовка масс, формовка образцов 5х5х5 см, производилась следующим образом. Глинистая масса с отходами угледобычи перемешивалась вначале всухую, а затем увлажнялась до нормальной формовочной влажности ($w_{\text{влажность}}=20-21\%$) и подвергалась вылеживанию во влажной среде в течение суток для равномерного распределения влаги в массе и набухания глинистых частиц. Из приготовленной массы формовались образцы кубики 50х50х50 мм для определения физико-механических свойств [135]. Свойства стенового керамического кирпича определяли в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия [86]. Заформованные образцы 5х5х5 см (1-13 состав) показаны на рисунке 41.

В ходе экспериментов были изучены воздушная усадка образцов при 105 °C и огневая усадка при 1100 °C. Затем вычислили общую усадку. Обжиг образцов 5х5х5 см проводили в лабораторных условиях в электрической печи при максимальной температуре 1100 °C.

Составы



Рисунок 41 - Фотографии образцов 5x5x5 см (1-13 состав)

Исходя из особенностей сушильных и обжиговых свойств отходов угледобычи, при проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях вначале был задан режим обжига: нагрев до 300°C - подъем температуры 2°C в минуту, после 300°C до максимальной 1100°C - подъем температуры 10°C в минуту. Выдержка образцов при 1100°C составляла 30 минут. Общая продолжительность процесса подъема температуры и изотермической выдержки составила 4 часа (рисунок 42). Процесс охлаждения образцов до комнатной температуры протекал естественным образом, после отключения печи средняя скорость понижения температуры в начальный период составляла 3-4°C в мин, общее время остывания печи 6-6,5 часов [135].

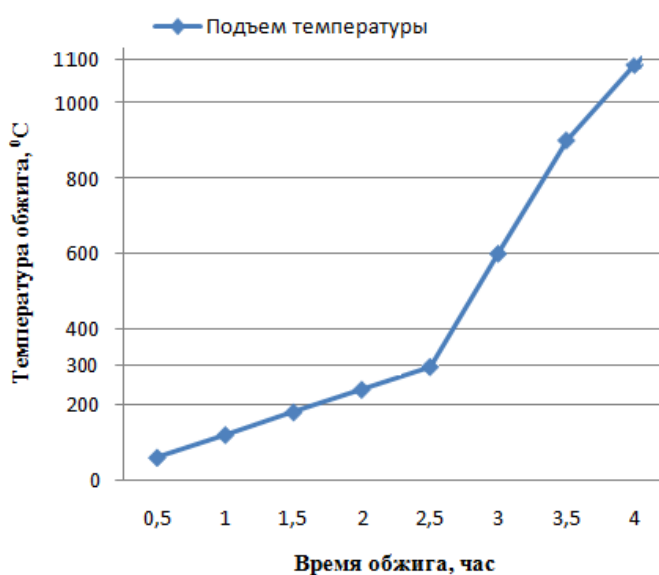


Рисунок 42 - Режим подъема температуры общей продолжительностью 4 часа при обжиге керамических образцов 5x5x5 см на основе отходов угледобычи

Таблица 35 - Влияние составов масс на воздушную, огневую и общую усадку образцов 5х5х5 см

Составы	Состав массы, %			Воздушная усадка, %, 105°С	Огневая усадка, % 1100°С	Общая усадка, % 1100°С
	лесс	глина	отход угледобычи			
1	90	5	5	9,47	2,04	11,51
2	85	5	10	9,24	2,18	11,42
3	80	5	15	8,93	2,43	11,36
4	75	5	20	8,21	3,01	11,22
5	85	10	5	8,62	2,07	10,69
6	80	10	10	8,12	2,24	10,36
7	75	10	15	7,78	2,31	10,09
8	70	10	20	7,54	2,48	10,02
9	95	-	5	7,44	1,45	8,89
10	90	-	10	7,17	1,93	9,10
11	85	-	15	6,65	2,33	8,98
12	80	-	20	6,47	2,45	8,92
13	60	-	40	6,11	2,77	8,88

Как видно из данных таблицы 35, воздушная усадка образцов в составах №1-4 зависит от содержания отхода угледобычи. С увеличением содержания отходов от 5 до 20% величина воздушной усадки снижается с 9,47% до 8,21%, аналогично в составах №5-8 с 8,62 до 7,54%. В двухкомпонентной шихте «Лесс+отход угледобычи» (составы №9-13) повышение содержания второго компонента с 5 до 40% приводит к снижению воздушной усадки с 7,44 до 6,11%. Это, видимо, объясняется тем, что возрастание доли малопластичного компонента - отходов угледобычи – приводит к закономерному снижению пластичности массы и снижению ее усадки [135-137].

Огневая усадка образцов зависит от температуры обжига: при температуре обжига 1100°С величина огневой усадки в зависимости от компонентного состава изменяется от 1,45% до 3,01%. В составах масс № 1-4 увеличение содержания отходов угледобычи с 5 до 20% приводит к постепенному возрастанию огневой усадки с 2,04 до 3,01%, в шихтах № 5-8, содержащих 10% глины увеличение дозировки углеотходов повышает огневую усадку с 2,07 до 2,48%. В двухкомпонентной шихте «Лесс+отход угледобычи» (составы №9-13) повышение содержания второго компонента с 5 до 40% приводит к постепенному увеличению огневой усадки с 1,45 до 2,77%.

При изучении влияния составов масс и температуры на общую усадку образцов 5х5х5 см (таблица 35) установлены аналогичные закономерности: составы масс № 9-13, не содержащие лентгерскую глину, имеют несколько меньшую общую усадку образцов. Повышение температуры обжига образцов закономерно приводит к монотонному увеличению величины общей усадки изделий [135-137].

Температура обжига определенным образом влияет на величину водопоглощения керамических образцов 5х5х5см (таблица 36).

Таблица 36 - Влияние составов масс на водопоглощение образцов

Составы	Состав массы, %			Водопоглощение, %, образцов, обожженных при 1100°С
	лесс	глина	отход угледобычи	
1	90	5	5	9,69
2	85	5	10	8,65
3	80	5	15	8,61
4	75	5	20	7,93
5	85	10	5	8,02
6	80	10	10	9,43
7	75	10	15	9,72
8	70	10	20	10,66
9	95	-	5	8,19
10	90	-	10	8,99
11	85	-	15	9,11
12	80	-	20	9,86
13	60	-	40	10,38

При температуре обжига 1100°С водопоглощение образцов изменяется с 7,93 до 10,66%. В составах масс № 1-4 с 5% ленгерской глины повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 20% постепенно снижает водопоглощение образцов, обожженных при 1100°С, с 9,69% до 7,93%. В составах масс № 4-8, содержащих 10% ленгерской глины, повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 20% наоборот, постепенно повышает водопоглощение образцов с 8,02% до 10,66%. В составах масс № 9-13, состоящих только из лесса и ленгерских углеотходов, обожженных при максимальной температуре 1100°С, повышение доли отходов с 5 до 40% повышает водопотребность образцов с 8,19% до 10,38%. Введение углеотходов позволит значительно снизить удельный расход топлива на обжиг продукции, уменьшить себестоимость керамического кирпича [135-137].

По требованиям ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия водопоглощение кирпича должно быть не менее 6%.

Влияние составов масс и температуры обжига на водопоглощение образцов 5х5х5 см показано на рисунке 43.

Как видно из рисунка 43, в составах 1-4 с увеличением содержания отходов угледобычи происходит уменьшение водопоглощения, а в составах 5-8 и 9-13 наоборот, с увеличением содержания отходов угледобычи увеличивается водопоглощение. Таким образом, образцы 5х5х5 см из всех 13 составов, обожженных при температурах 1100°С имеют водопоглощение свыше 6% и соответствуют этому требованию ГОСТ 530-2012.

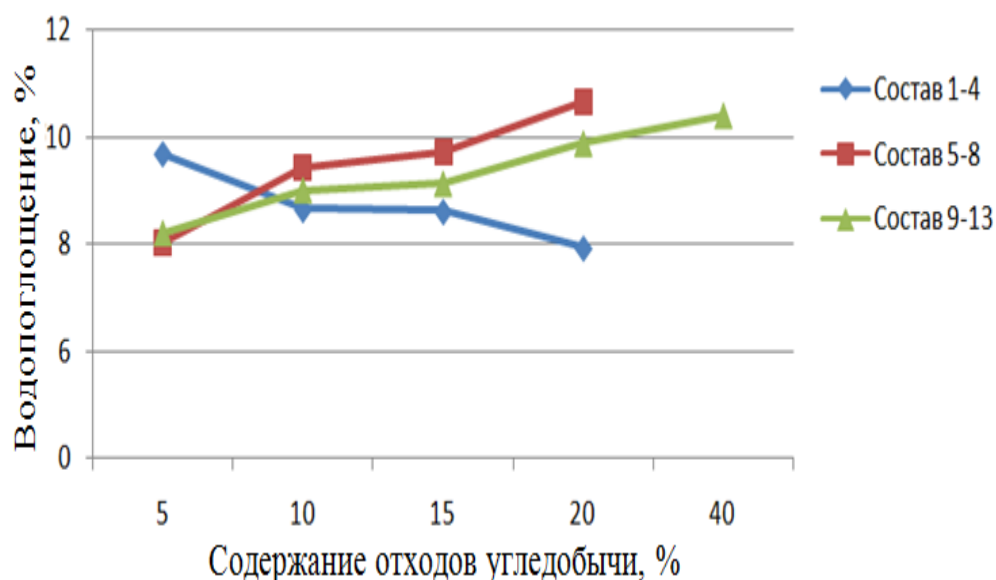


Рисунок 43 - Влияние составов масс на водопоглощение образцов 5х5х5см

Влияние составов масс на физико-механические показатели образцов 5х5х5 см показаны в таблице 37.

Таблица 37 – Влияние составов масс на физико-механические показатели образцов 5х5х5 см

Составы	Состав массы, %			Воздушная усадка при 105°С, %	Огневая / общая усадка при 1100°С, %	Водопоглощение, %	Средняя плотность $\rho_{ср}$, кг/м ³	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа	Марка изделий	Пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м·°С)
	лесс	глина	отход углеобъёма								
1	90	5	5	9,47	2,04 / 11,51	9,69	1727	14,2	M125	7,52	0,46
2	85	5	10	9,24	2,18 / 11,42	8,65	1719	12,0	M100	7,74	0,47
3	80	5	15	8,93	2,43 / 11,36	8,61	1699	9,2	M75	8,02	0,48
4	75	5	20	8,21	3,01 / 11,22	7,93	1674	6,4	M50	8,44	0,48
5	55	5	40	8,02	3,11 / 11,13	7,16	1612	6,1	M50	8,97	0,49
6	85	10	5	8,62	2,07 / 10,69	8,02	1809	15,6	M150	7,12	0,45
7	80	10	10	8,12	2,24 / 10,36	9,43	1743	12,3	M100	7,44	0,46
8	75	10	15	7,78	2,31 / 10,09	9,72	1658	7,5	M75	8,13	0,48
9	70	10	20	7,54	2,48 / 10,02	10,66	1577	5,6	M50	9,18	0,50
10	50	10	40	7,14	2,31 / 9,45	10,81	1524	5,4	M50	9,41	0,51
11	95	-	5	7,44	1,45 / 8,89	8,19	1879	13,6	M125	7,04	0,45
12	90	-	10	7,17	1,93 / 9,10	8,99	1874	9,1	M100	7,09	0,45
13	85	-	15	6,65	2,33 / 8,98	9,11	1805	7,4	M75	7,14	0,45
14	80	-	20	6,47	2,45 / 8,92	9,86	1770	5,1	M50	7,56	0,46
15	60	-	40	6,11	2,77 / 8,88	10,38	1559	4,4	M35	9,21	0,50

Как видно из данных таблицы, воздушная усадка образцов в составах №1-5 зависит от содержания отхода угледобычи. С увеличением содержания отходов от 5 до 40% величина воздушной усадки снижается с 9,47% до 8,02%, аналогично в составах №6-10 с 8,62 до 7,14%. В двухкомпонентной шихте «Лесс+отход угледобычи» (составы 11-15) повышение содержания второго компонента с 5 до 40% приводит к снижению воздушной усадки с 7,44 до 6,11%. Это, видимо, объясняется тем, что возрастание доли малопластичного компонента - отходов угледобычи – приводит к закономерному снижению пластичности массы и снижению ее усадки [138].

Огневая усадка образцов зависит от температуры обжига: при температуре обжига 1100°C величина огневой усадки в зависимости от компонентного состава изменяется от 1,45% до 3,41%. В составах масс № 1-5 увеличение содержания отходов угледобычи с 5 до 40% приводит к постепенному возрастанию огневой усадки с 2,04 до 3,41%, в шихтах № 6-10, содержащих 10% глины увеличение дозировки углеотходов повышает огневую усадку с 2,07 до 2,31%. В двухкомпонентной шихте «Лесс + отход угледобычи» (составы №11-15) повышение содержания второго компонента с 5 до 40% приводит к постепенному увеличению огневой усадки с 1,45 до 2,77%.

При изучении влияния составов масс и температуры на общую усадку образцов установлены аналогичные закономерности: составы масс № 10-15, не содержащие ленгерскую глину, имеют несколько меньшую общую усадку образцов. Повышение температуры обжига образцов закономерно приводит к монотонному увеличению величины общей усадки изделий [138-140].

В составах масс № 1-5 с 5% ленгерской глины повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 40% постепенно снижает водопоглощение образцов, обожженных при 1100°C, с 9,69% до 7,16%. В составах масс № 6-10, содержащих 10% ленгерской глины, повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 40% наоборот, постепенно повышает водопоглощение образцов с 8,02% до 10,81%. В составах масс № 11-15, состоящих только из лесса и ленгерских углеотходов, повышение доли отходов с 5 до 40% повышает водопотребность образцов с 8,19% до 10,38%. Введение углеотходов позволит значительно снизить удельный расход топлива на обжиг продукции, уменьшить себестоимость керамического кирпича.

По требованиям ГОСТ 530-2012 водопоглощение кирпича должно быть не менее 6%. Согласно по ГОСТу 530-2012 показатели средней плотности изделия подразделяют на классы 0,7; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 2,0; 2,4. Средняя плотность керамического кирпича в зависимости от класса должна соответствовать значениям до 700; 710-800; 810-1000; 1010-1200; 1210-1400; 1410-2000; 2010-2400 кг/м³ [138-140].

В составах масс №1-5 с 5% ленгерской глины повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 40% постепенно снижает среднюю плотность образцов, обожженных при 1100°C с 1727 кг/м³ до 1612 кг/м³. В составах масс № 5-10, содержащих 10% ленгерской глины, повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 40% снижает среднюю плотность образцов с

1,809 до 1,524 кг/м³. В составах масс № 11-15, состоящих только из лесса и ленгерских углеотходов, обожженных при максимальной температуре 1100°C, повышение доли отходов с 5 до 40% снижает среднюю плотность образцов с 1879 до 1559 кг/м³. По результатам исследований средняя плотность образцов составляет 1524-1879 кг/м³, что соответствует классу 2,0. По теплотехническим характеристикам средняя плотность полученных образцов соответствует обыкновенным изделиям [138-140].

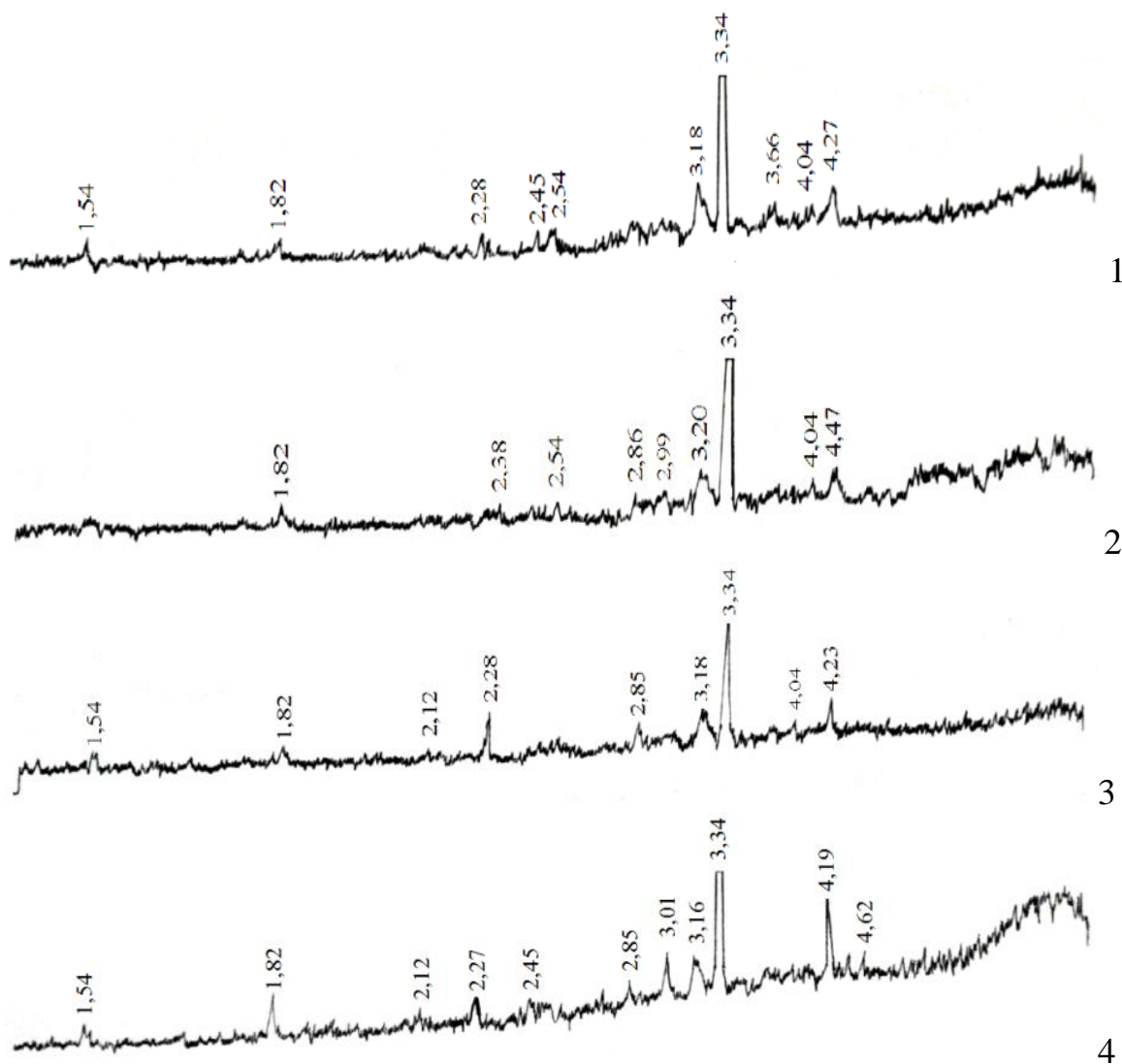
При изучении прочностных характеристик установлено, что прочность образцов при сжатии в составах масс №1-5 с 5% ленгерской глины повышении содержания ленгерских углеотходов с 5 до 40% постепенно снижается с 14,2 до 6,1 МПа, соответственно марка снижается с М125 до М50. В составах масс № 6-10, содержащих 10% ленгерской глины, повышение содержания ленгерских углеотходов с 5 до 40% снижает прочность с 15,6 до 5,4 МПа, марка образцов снижается с М150 до М50. В составах масс №11-15, состоящих только из лесса и ленгерских углеотходов, предел прочности снижается с 13,6 до 4,4 МПа, марка изделий снижается с М125 до М35. Предел прочности образцов при сжатии составляет 4,4-15,6 МПа, что соответствует марке М35-М150.

Чем выше пористость кирпича, тем ниже теплопроводность и выше звукопоглощение. Плотность материала с увеличением пористости уменьшается. С увеличением дозировки отходов угледобычи с 5 до 40% пористость образцов возрастает с 7,12 до 9,41%, соответственно теплопроводность снижается с 0,51 до 0,45 Вт/(м·°С). Теплоизоляционные свойства кирпича улучшаются [138-140].

6.3 Изучение влияния добавки отходов угледобычи на фазовый состав и микроструктуру стеновой керамики

Определение физико-механических показателей образцов проводилось с помощью стандартных методов исследований. Для определения состава и структуры образцов использовали рентгенофазовый, электронно-микроскопический методы анализов.

При подготовке шихты исходные компоненты измельчали в мельнице. Содержание каждого компонента шихты составляло: глина от 5 до 10%, лесс от 60 до 95%, отход угледобычи от 5 до 40%. Для проведения исследований из исходных шихт с формовочной влажностью 20-22% при давлении 8 МПа прессованием изготавливали образцы кубики размерами 5x5x5 см. Полную усадку исследуемых формовочных смесей определяли на образцах плиточках размерами 50x50x8 мм, выполненных методом пластичного формования из сырьевой смеси формовочной влажности. Температура обжига образцов - 1100°C [142]. Фазовый состав исходного сырья и полученных изделий определяли на рентгенофазовом аппарате ДРОН-3. Рентгенограммы обожженных образцов приведены на рисунке 44.



1 - образец на основе 85% лесс, 5 % глины и 10% отход угледобычи; 2 - образец на основе 80% лесс, 10% глины и 10% отход угледобычи; 3 - образец на основе 90% лесс и 10% отход угледобычи; 4 - образец на основе 60% лесс и 40% отход угледобычи

Рисунок 44 - Рентгенограммы обожженных образцов

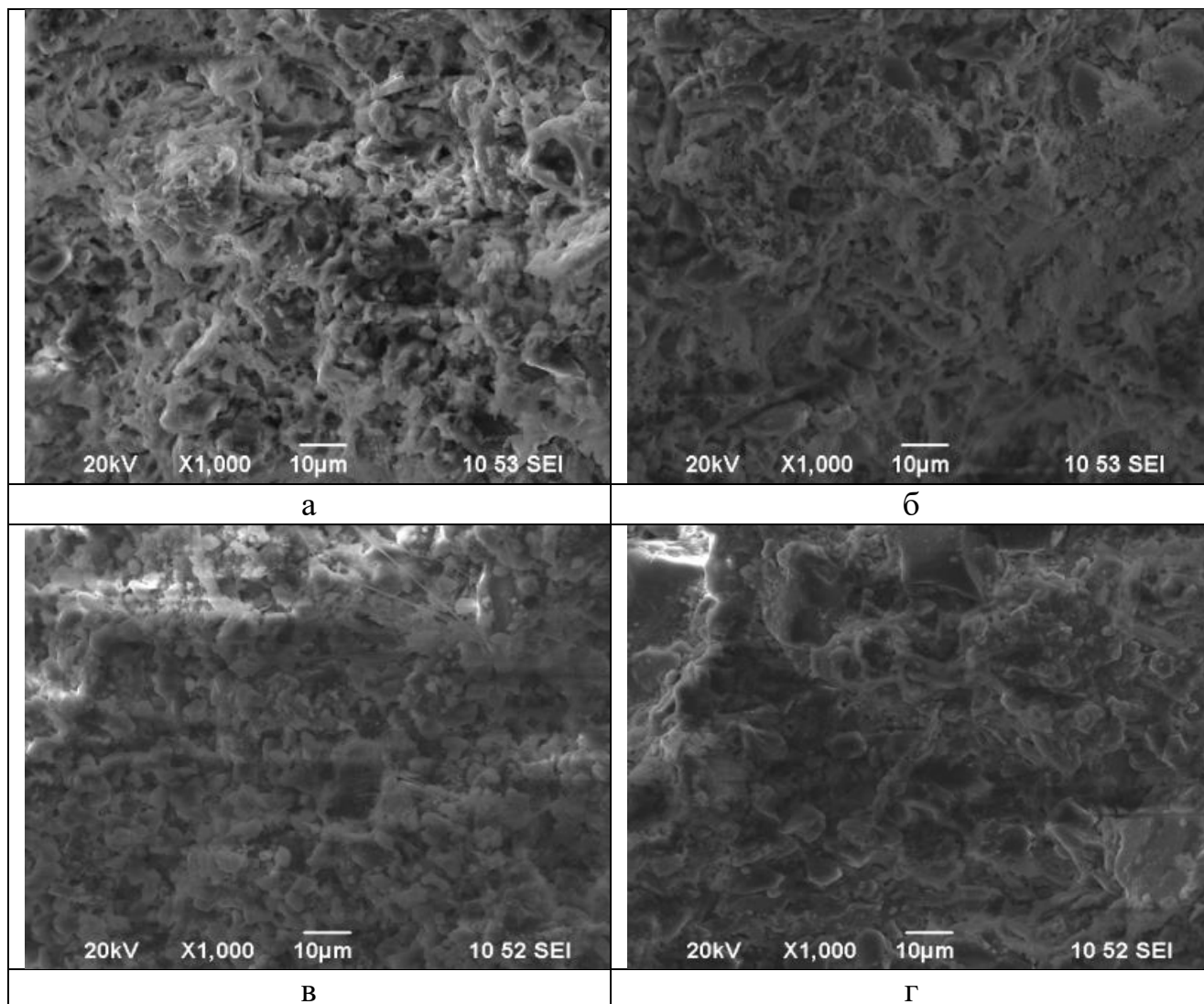
По результатам рентгенофазового анализа в обожженных образцах на основе 85% лесса, 5% глины и 10% отхода угледобычи идентифицированы: кварц $d/n=1,54; 1,82; 2,28; 2,45; 3,34; 4,27\text{Å}$; анортит $d/n=3,18; 3,25; 4,04\text{Å}$; гематит $d/n=2,51; 2,54; 3,66\text{Å}$.

В обожженных образцов на основе 80% лесс, 10% глины и 10% отход угледобычи идентифицированы минералы: кварц $d/n=1,82; 2,86; 3,34\text{Å}$; анортит $d/n=2,38; 3,20; 4,04\text{Å}$; гематит $d/n=2,54; 2,99; 4,47\text{Å}$.

В обожженных образцах 90% лесс и 10% отход угледобычи идентифицированы минералы: кварц $d/n=1,54; 1,82; 2,12; 2,28; 3,34\text{Å}$; гематит $d/n=2,51; 2,85; 4,23\text{Å}$; анортит $d/n=3,18; 3,25; 4,04\text{Å}$.

В обожженных образцах на основе 60% лесса и 40% отхода угледобычи идентифицированы минералы: кварц $d/n=1,54; 1,82; 2,12; 2,45; 3,34\text{\AA}$; анортит $d/n=2,27; 3,16; 4,62\text{\AA}$; гематит $d/n=2,85; 3,01; 4,19\text{\AA}$ [139, 143].

Как следует из приведенных данных, в составе обожженных образцов, кроме стекловидной фазы, присутствуют пики, характерные для кварца, анортита и гематита. Для характеристики состава сырьевых шихты и обожженных образцов на их основе был проведен электронно-микроскопический анализ. [140, 142]. Микроструктура обожженных образцов приведена на рисунке 45.



а – образцы на основе 85 % лесса, 5 % глины и 10 % отхода угледобычи;
 б – образцы на основе 80 % лесса, 10 % глины и 10 % отхода угледобычи;
 в – образцы на основе 90 % лесса и 10 % отхода угледобычи; г – образцы на
 основе 60 % лесса и 40 % отхода угледобычи

Рисунок 45 - Микроструктура обожженных образцов

По результатам микроскопического анализа установлено что, во всех четырех образцах стекловидная фаза содержится в значительном количестве. При этом в присутствии отхода угледобычи в обожженных образцах наблюдается пористая микроструктура, а количество и размер пор изменяются в зависимости от количества и вида добавок – отходов угледобычи в составе шихты. Размер пор у образцов с 10% глины ленгерского месторождения достигал величины 60 мкм, а в образцах содержащих 40% отходов угледобычи размер пор составляет 300-350 мкм. При обжиге в образцах, содержащих выгорающую добавку, количество пор тем больше, чем больше содержание выгорающих угольных частиц [47, 143].

Отмечено, что при введении добавки отходов угледобычи в состав шихты в стекловидной фазе наблюдаются кристаллы гематита, что связано с наличием в составе шихты компонентов железа.

6.4 Опытнo-промышленные испытания по получению малоэнергoемкого кирпича с добавками углеотходов

На предприятии ТОО «Занғар-2003-Z» в период с 9 по 13 апреля 2018 г. были проведены производственные испытания по получению стенового керамического кирпича с использованием отходов угледобычи ленгерских шахт в качестве сырьевого компонента в количестве 10-15 %.

При испытании были получены следующие результаты (таблица 38).

Таблица 38 - Результаты производственных испытаний по получению стенового керамического кирпича с использованием отходов угледобычи

Химический состав сырьевых материалов									
Сырьевые материалы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	прочие	сумма
Лесс	53,22	21,54	4,45	0,35	1,06	0,27	13,12	5,99	100
Глина	40,98	10,83	6,36	10,84	2,73	0,42	15,49	12,35	100
Отходы угледобычи	56,24	10,39	3,61	1,43	0,40	2,72	24,48	0,73	100
Характеристика твердого топлива месторождения – Каражыра									
A Зольность, %	18,0		Q _{ан} Теплотворность, ккал/кг		7280				
V Летучие, %	47,0		Q _{раб} Теплотворность, ккал/кг		4800				
S, %	0,44		W _{ан} . %		5,9				
Соотношение компонентов, масс. %									
Заводская					Экспериментальная				
лесс		80			лесс		80		
глина		20			глина		10		
					отходы угледобычи		10		
ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия									
Показатели		Размерность		Величина показателей					
				Заводская		Экспериментальная			
Продолжительность испытания		час		72		72			
Расход пластичной массы		т		220,5		215,1			
Расход пластичной массы на 1000 шт. усл. кирпича		т		4,90		4,78			
Влажность пластичной массы		%		22		19			

Продолжение таблицы 38

Выпуск кирпича за испытание	шт.	45 000	45 000
Расход угля за испытание	т	7,87	5,14
Снижение расхода угля	т	-	2,37
Удельный расход угля на 1000 шт. усл. кирпича	кг	175,1	114,2
Снижение удельного расхода угля на 1000 шт. усл. кирпича	кг	-	60,9
Удельный расход условного топлива на 1000 шт. усл. кирпича	кг	120,1	78,3
Снижение удельного расхода условного топлива на 1000 шт. усл. кирпича	кг	-	41,8
Результаты испытаний качества кирпича			
Число отбираемых изделий	шт.	35	35
Воздушная усадка при 105 °С	%	7,94	8,12
Огневая усадка при 1100 °С	%	2,17	2,24
Общая усадка	%	10,11	10,36
Водопоглощение	%	8,93	9,43
Средняя плотность $\rho_{\text{ср}}$	кг/м ³	1817	1743
Прочность при сжатии $R_{\text{сж}}$	МПа	12,3	12,2
Марка кирпича	М	100	100
Пористость	%	5,84	7,44
Теплопроводность	Вт/(м·°С)	0,49	0,46

Рекомендации и выводы.

1. Рекомендуется продолжить работу с целью технической реализации энергосберегающей технологии ввода отходов угледобычи при получения керамического кирпича на предприятии с целью ее последующего внедрения в производство.

2. Качество экспериментального кирпича с добавками углеотходов не снизилось, и марка составила М100.

3. Удельный расход натурального угля на обжиг кирпича при введении в массу 10% углеотходов ленгерских шахт снизился на 34% или с 175,1кг на 1000 шт усл кирпича до 114,2 кг.

По результатам опытно-промышленных испытаний при введении углеотходов в количестве 10% удельный расход угля на обжиг кирпича снизился на 34% или на 60,9 кг/1000 шт усл кирпича, снизилась средняя плотность кирпича с 1817 кг/м³ до 1743 кг/м³, улучшились теплоизоляционные свойства, теплопроводность снизилась с 0,48 до 0,46 Вт/(м·°С). Марка кирпича при введении 10% углеотходов не снижалась. Марка и опытного и заводского кирпича составила М100.

Результаты опытно-промышленного испытания энергосберегающей технологии получения керамического кирпича успешно внедрены в ТОО «Занфар-2003-Z». С апреля 2018г. завод работает по разработанной

энергосберегающей технологии с введением 10-12% углеотходов ленгерских шахт в шихту для получения керамического кирпича. Технологическое оборудование работает в заданном режиме, отклонений и затруднений не наблюдалось. Качество полнотелого кирпича размером 250x120x65 мм по ГОСТу 530-2012 Кирпич и камень керамические. Общие технические условия полностью соответствует требованиям. Оборудование успешно эксплуатируется в штатном режиме.

6.5 Расчет экономической эффективности производства кирпича по энергосберегающей технологии

6.5.1 Расчет себестоимости кирпича до внедрения технологии

Исходные данные взяты из данных завода ТОО «Занғар-2003-Z» за 2019 год.

- Глина - 1 м³ (1700-1750 кг) = 2200 тенге
- Лесс - 1 м³ (1600-1700 кг) = 1700 тенге
- Отход угледобычи 1 м³ (2500-2600 кг) = 200 тенге
- Вода - 1 м³ = 88,17 тенге
- Уголь – 1 т = 14000 тенге
- Тариф электроэнергия 1 кВт·ч = 13,49 тенге
- Количество рабочих по заводу N = 40 чел
- Средняя заработная плата ЗП_{ср} = 90,000 тенге/мес
- Производительность завода 4 млн шт. усл кирпича в год
- Завод работает 8 месяцев в год (240 дней)

Себестоимость кирпича определяется по следующим статьям: [141, 142].

1. Затраты на сырье. Сырьем для производства керамического кирпича являются лесс и тугоплавкая глина. Соотношение компонентов, %.

лесс	80 %
глина	20 %

Расход глинистого сырья в 1 м³ на 1000 шт. условного кирпича:

$$V_{\text{глина}} = 0,63 \text{ м}^3 \quad Ц_{\text{глина}} = 2200 \text{ тенге}$$

$$V_{\text{лесс}} = 2,55 \text{ м}^3 \quad Ц_{\text{лесс}} = 1700 \text{ тенге}$$

$$И_{\text{сырье}} = (V_{\text{глина}} \cdot Ц_{\text{глина}}) + (V_{\text{лесс}} \cdot Ц_{\text{лесс}}) = (0,63 \cdot 2200) + (2,55 \cdot 1700) = 1386 + 4335 = 5721 \text{ тенге/1000 шт.}$$

2. Затраты на воду. Количество потребляемой воды на 1000 шт. условного кирпича:

$$V_{\text{воды}} = 3,74 \text{ м}^3 \quad Ц_{\text{воды}} = 1 \text{ м}^3 = 88,17 \text{ тенге}$$

$$И_{\text{вода}} = V_{\text{в}} \cdot Ц_{\text{воды}} = 3,74 \cdot 88,17 = 329,7 \text{ тенге/1000 шт.}$$

3. Затраты на топливо

$$V_{\text{уголь}} = 175,1 \text{ кг/1000 шт.} \quad Ц_{\text{уголь}} 1 \text{ т} = 14000 \text{ тенге}$$

$$P_{\text{производительность}} 4 \text{ млн шт.} \quad Z_{\text{число часов работы печи}} = 5480 \text{ ч.}$$

$$И_{\text{топлива}} = (14000 \cdot 175,1 \cdot 5480 / 1000 \cdot 4000000) \cdot 1000 = 3358 \text{ тенге/1000 шт.}$$

$$I_{\text{сырье}} = (V_{\text{глина}} \cdot C_{\text{глина}}) + (V_{\text{лесс}} \cdot C_{\text{лесс}}) + (V_{\text{отх}} \cdot C_{\text{отх}}) = (0,32 \cdot 2200) + (2,54 \cdot 1700) + (0,32 \cdot 200) = 704 + 1702 + 64 = 2470 \text{ тенге/1000 шт.}$$

2. Затраты на воду. Количество потребляемой воды на 1000 шт. условного кирпича:

$$V_{\text{воды}} = 3,23 \text{ м}^3 \quad C_{\text{воды}} = 1 \text{ м}^3 = 88,17$$

$$I_{\text{вода}} = V_{\text{в}} \cdot C_{\text{воды}} = 3,23 \cdot 88,17 = 284,8 \text{ тенге/1000 шт.}$$

3. Затраты на топливо

$$V_{\text{уголь}} = 114,2 \text{ кг/1000 шт.} \quad C_{\text{уголь}} 1 \text{ т} = 14000 \text{ тенге}$$

$$P_{\text{производительность}} 4 \text{ млн шт.} \quad Z_{\text{число часов работы печи}} = 5480 \text{ ч.}$$

$$I_{\text{топлива}} = (14000 \cdot 114,2 \cdot 5480 / 1000 \cdot 4000000) \cdot 1000 = 2190 \text{ тенге/1000 шт.}$$

4. Затраты на электроэнергию

$$C_{\text{электроэнергия}} = 1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 13,49 \text{ тенге} \quad Q_{\text{потребление}} = 120 \text{ кВт} \cdot \text{ч/1000 шт.}$$

$$I_{\text{эл.энергия}} = 13,49 \cdot 120 = 1618,8 \text{ тенге/1000 шт.}$$

5. Расходы по оплате труда персонала

$$N_{\text{рабочих}} = 40 \text{ чел.}$$

$$ЗП_{\text{ср}} = 90,000 \text{ тенге/мес}$$

$$I_{\text{зп}} = 90000 \cdot 40 \cdot 12 / 4000000 = 10,8 \text{ тенге/1000 шт}$$

6. Цеховые расходы, общезаводские расходы и брак обжига кирпича по заводской калькуляции ТОО «Занғар-2003-Z» за 2019 год.

$$I_{\text{цех}} = 1139,1 \text{ тенге/1000 шт.}$$

$$I_{\text{общ зав}} = 1366,92 \text{ тенге/1000 шт.}$$

$$I_{\text{брак}} = 18,06 \text{ тенге/1000 шт.}$$

7. Себестоимость производства кирпича

$$C = 2470 + 284,8 + 2190 + 1618,8 + 10,8 + 1139,1 + 1366,92 + 18,06 = 9098,4 \text{ тенге /1000 шт.}$$

Рентабельность 20 % =	1819,7 тенге
-----------------------	--------------

Стоимость 1000 шт. кирпича без НДС	10918,1 тенге
------------------------------------	---------------

Сумма НДС – 13 % -	1419,3 тенге
--------------------	--------------

Стоимость 1000 шт. кирпича с НДС –	12337 тенге
------------------------------------	-------------

8. Рыночный цена 1 шт. кирпича 25-30 тенге

Рыночный цена 1000 шт. кирпича составляет 25000-30000 тенге

9. Доход от реализации на 1 шт. кирпича

$$25 - 12,33 = 12,67 \text{ тенге}$$

10. Годовой доход от реализации годового объема производства кирпича

$$12,67 \cdot 4\,000\,000 = 50\,680\,000 \text{ тенге}$$

По расчету экономической эффективности до внедрения технологии стоимость 1 шт. кирпича с НДС - 18,39 тенге, годовой доход от реализации годового объема производства кирпича составляет 26 440 000 тенге.

По расчету экономической эффективности после внедрения энергосберегающей технологии стоимость 1 шт. кирпича с НДС – 12,33 тенге, годовой доход от реализации годового объема производства кирпича составляет 50 680 000 тенге.

$$50\ 680\ 000 - 26\ 440\ 000 = 24\ 240\ 000 \text{ тенге}$$

Экономический эффект от внедрения энергосберегающей технологии на заводе ТОО «Занғар-2003-Z» в 2019 году при объеме выпуска кирпича 4 млн шт. усл кирпича в год составил более 24,24 млн тенге.

Экономия произошла за счет снижения расхода топлива и уменьшения потребления более дорогих компонентов сырья [141-143].

6.6 Выводы по главе 6

1 Исследовано влияние составов масс и температуры на воздушную, огневую и общую усадку. Установлено, что с увеличением содержания отходов угледобычи от 5 до 40 % величина воздушной усадки снижается с 9,47 % до 6,11 %. Огневая усадка образцов в зависимости от температуры обжига с повышением температуры закономерно приводит к монотонному увеличению величины общей усадки изделий. При температуре обжига 1100°C величина огневой усадки в зависимости от компонентного состава изменяется от 1,45% до 3,41%. Увеличение содержания отходов угледобычи с 5 до 40 % приводит к постепенному возрастанию огневой усадки с 2,04 до 3,41%.

Изучены прочностные характеристики образцов 5x5x5 см. Установлено, что прочность образцов при сжатии зависит от состава масс. Оптимальной является дозировка 10 % углеотходов, при которой прочность составляет 12 – 12,3 МПа, марка кирпича М100.

2 Исследованы фазовый состав и структура обожженных образцов. В образцах кроме стекловидной фазы, по данным РФА присутствуют пики, характерные для кварца, анортита и гематита. При этом в присутствии отхода угледобычи в обожженных образцах наблюдается пористая микроструктура, а количество и размер пор изменяются в зависимости от количества отходов угледобычи. Размер пор у образцов с 10 % глины ленгерского месторождения достигал 60 мкм, а в образцах содержащих 40 % отходов угледобычи - 300-350 мкм. При обжиге в образцах, содержащих выгорающую добавку, количество пор тем больше, чем больше содержание выгорающих угольных частиц.

3 Проведены опытно-промышленные испытания и внедрение энергосберегающей технологии на кирпичном заводе ТОО «Занғар-2003-Z». При введении 10 % углеотходов удельный расход угля на обжиг кирпича снизился на 60,9 кг/1000 шт усл кирпича или на 34 %, средняя плотность кирпича понизилась с 1817 кг/м³ до 1743 кг/м³, улучшились теплоизоляционные свойства, теплопроводность снизилась с 0,48 до 0,46

Вт/(м·°С). Марка кирпича при введении 10 % углеотходов не снижалась. Марка опытного и заводского кирпича составила М100.

4 Рассчитана экономическая эффективность производства кирпича по энергосберегающей технологии. До внедрения технологии стоимость 1 шт. кирпича с НДС составляла 18,39 тенге, годовой доход от реализации годового объема производства кирпича составляет 26 440 000 тенге. После внедрения энергосберегающей технологии стоимость 1 шт. кирпича с НДС снизилась до 12,33 тенге, годовой доход от реализации годового объема производства кирпича составляет 50 680 000 тенге. Экономический эффект от внедрения энергосберегающей технологии на заводе ТОО «Занғар-2003-Z» при объеме выпуска 4 млн шт. условного кирпича в год составил более 24 млн тенге.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 С привлечением современных методов исследованы химико-минералогический состав природного и техногенного сырья: известняка састюбинского, тугоплавкой глины ленгерского, лесса жанакушского, тефритобазальта Даубабинского месторождения, свинцового шлака Шымкентского завода, отходов угледобычи ленгерских шахт. Установлено, что сырьевые материалы и техногенные продукты имеют достаточно стабильный состав, отходы пригодны для получения портландцемента и стеновой керамики по энерго- и ресурсосберегающим технологиям. Содержание вредных и нежелательных примесей находится пределах нормы.

2 Разработаны составы энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесей. Установлены закономерности химико-минералогического и вещественного состава клинкеров от вида используемого сырья, коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей. В разработанных малоэнергоемких сырьевых смесях традиционное сырье заменено многотонажными отходами и нетрадиционными материалами. Взамен дефицитных пиритных огарок использовали свинцовый шлак, в качестве алюмосиликатного компонента использовали тефритобазальт и отходы угледобычи. Разработанные смеси пригодны для получения клинкеров общестроительных и сульфатостойких портланд- и шлакопортландцементов.

Установлено, что в разработанных нами энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесях процесс клинкерообразования завершается при 1300-1350°C, т.е. на 100-150°C ниже. Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ составляет от 1,04-1,85 до 1,62-1,74 %.

3 Электронно-микроскопические исследования структуры и свойств клинкеров показали что, кристаллизация минералов в разработанных малоэнергоемких клинкерах достаточно четкая, распределение их в основном равномерное, зональное. Алит представлен кристаллами разных размеров и формы, иногда отмечаются сростки кристаллов. Белит кристаллизуется в виде округлых и овальных кристаллов меньшего размера, иногда на поверхности белитовых гранул наблюдаются трещины, в отдельных клинкерах отмечен вторичный белит. Промежуточной фазы достаточно много. Алюмоферриты кальция представлены светлыми и игольчатыми кристаллами, алюминат кальция темными кристаллами.

4 Химизм ускорения процессов клинкерообразования заключается в минерализующем действии малых составляющих свинцового шлака на диссоциацию CaCO_3 и высокотемпературные реакции минералообразования. Введение свинцового шлака в количестве 3, 6 и 10% снижает температуру разложения кальцита на 10-30°C. Содержащиеся в свинцовом шлаке небольшие количества оксида цинка, свинца, меди оказывают минерализующее действие, способствуют более быстрому разрушению кристаллической решетки кальцита при пониженных температурах. Это способствует ускорению дальнейших процессов образования клинкера.

Выполнен термодинамический анализ химических реакций, протекающих в процессе клинкерообразования в системах CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Основные минералы клинкера образуются при температурах более 1000°C . Во всех химических реакциях образования минералов показатель энергии Гиббса (ΔG) отрицательный, что свидетельствует о термодинамической вероятности протекания этих взаимодействий. Установлено что химические реакции, протекающие в процессе клинкерообразования в присутствии цинковой шпинели могут осуществляться при пониженных температурах на 100°C ниже, чем взаимодействие стандартных компонентов.

5 Теплотехнические расчеты показали, что в традиционных сырьевых смесях расход условного топлива на тонну клинкера составляет – 218,9 кг, а в энерго- и ресурсосберегающих сырьевых смесях 160,1-204,2 кг. Снижение удельного расхода топлива происходит за счет введения в сырьевую смесь 17-18% выгорающей добавки - отхода угледобычи, который вносит в сырьевую смесь 4,5-5% угля, уменьшения влажности шлама с 38% до 30-36%, понижения температуры обжига клинкера с 1450°C до 1350°C . Свинцовые шлаки вносят в обжигаемые смеси такие каталитические элементы как Pb, Cu, Zn которые, растворяясь в образующемся при обжиге клинкерном расплаве, интенсивно снижают температуру обжига клинкера, снижают вязкость расплава вследствие чего существенно повышается скорость лимитирующей стадии клинкерообразования. Это позволит увеличить производительность вращающейся печи и экономить расход топлива, сырья, снизить себестоимость клинкера.

6 Исследованы процессы помола, гидратации и твердения малоэнергоемких цементов. Через 28 суток прочность контрольного цемента при сжатии составляет 41,69 МПа, а экспериментальных - 42,26-45,96 МПа, что превышает прочность контрольных образцов на 1-4 МПа.

Дозиметрический контроль радиоактивности показал, что мощность экспозиционной дозы при анализе экспериментального цемента не превышает допустимой нормы и составляет 0,11 мкЗв/час.

7 Установлены закономерности изменения химико-минералогического состава клинкеров от величины КН и модулей в сырьевых смесях из нетрадиционного и техногенного сырья. С повышением величины силикатного модуля независимо от КН увеличивается глиноземистый модуль от $\rho=0,95$ до 1,42. При $\text{КН}=0,92$ содержание алита при повышении силикатного модуля с 2,0 до 2,4 возрастает от 59 до 61%, содержание C_3A увеличивается с 4,43 до 7,44%.

8 Производственные испытания в ТОО «Састобе Технолоджис» показали возможность энергосберегающего обжига клинкеров сульфатостойких цементов. Установлено улучшение работы печи, качество клинкера хорошее, содержание CaO свободной 0,5-1,5%, обмазка в зоне спекания устойчивая, температура обжига снизилась на $100\text{-}110^\circ\text{C}$, средняя часовая производительность печи увеличилась с 30 т/ч до 34,5 т/ч или на 15,1 %, расход

натурального топлива снизился с 380 кг/т до 307,8 кг/т или на 19 %, расход условного топлива снизился с 271 до 219,5 кг усл. топлива на 1 т клинкера.

Прочность экспериментальных сульфатостойких цементов через 28 суток при изгибе составляет 6,7 МПа, при сжатии 45,4 МПа. Прочность пропаренных образцов 4x4x16 см составила при изгибе 4,6 МПа, при сжатии 30,3 МПа.

Разработан технологический регламент (ТР 0295839) на технологический процесс малоэнергоёмкого производства сульфатостойкого и дорожного цемента с использованием в качестве сырья и добавок отходов угледобычи и свинцовых шлаков в ТОО «Састобе Технолоджис».

Ожидаемый экономический эффект от внедрения энергосберегающей технологии в ТОО «Састобе Технолоджис» составляет более 705,6 млн тенге.

9 Установлено, что с увеличением содержания отходов угледобычи от 5 до 40 % величина воздушной усадки кирпича снижается с 9,47 % до 6,11 %. Огневая усадка с повышением температуры закономерно приводит к монотонному увеличению величины общей усадки изделий. Увеличение содержания отходов угледобычи с 5 до 40 % приводит к возрастанию огневой усадки с 2,04 до 3,41%.

Установлено, что оптимальной является дозировка 10% углеотходов, при которой прочность составляет 12 – 12,3 МПа, марка кирпича М100.

Исследованы фазовый состав и структура обожженных образцов. В образцах кроме стекловидной фазы, по данным РФА присутствуют пики, характерные для кварца, анортита и гематита. При этом в присутствии отхода угледобычи в обожженных образцах наблюдается пористая микроструктура, а количество и размер пор изменяются в зависимости от количества отходов.

10 Проведены опытно-промышленные испытания и внедрение энергосберегающей технологии на кирпичном заводе ТОО «Занғар-2003-Z». При введении 10 % углеотходов удельный расход угля на обжиг кирпича снизился на 60,9 кг/1000 шт усл кирпича или на 34 %, средняя плотность кирпича понизилась с 1817кг/м³ до 1743кг/м³, улучшились теплоизоляционные свойства, теплопроводность снизилась с 0,48 до 0,46 Вт/(м·°С). Марка кирпича при введении 10 % углеотходов не снижалась. Марка опытного и заводского кирпича составила М100.

Экономический эффект от внедрения энергосберегающей технологии на заводе ТОО «Занғар-2003-Z» в 2019 г. при объеме выпуска 4 млн шт. условного кирпича в год составил более 24 млн тенге.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 О рынке казахстанских стройматериалов. Подробнее на этом сайте: <https://platon.asia/ekonomika/o-rynke-kazakhstanskikh-strojmaterialov> (11.01.2019).
- 2 Рынок строительных материалов Казахстана: товарный бетон, кирпичи, растворы для строительства. Подробнее на этом сайте: <http://www.marketingcenter.kz/2017/11-21-analiz-rynok-stroitelnye-materialy.html> (21.11.2017).
- 3 Государственная Программа индустриально-инновационного развития - 2 Республики Казахстан на 2015-2019 годы. – Астана: 2014.
- 4 Государственная программа жилищного строительства «Нұрлы жер» на 2020-2025 годы. – Астана: 2019.
- 5 Программа ипотечного жилищного кредитования «7-20-25». – Астана: 2018.
- 6 Таймасов, Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: учебник. 2-е изд., доп. / Б.Т. Таймасов, В.К. Классен. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – 448 с.
- 7 Таймасов, Б.Т. Оптимизация технологических процессов производства цемента: Лабораторный практикум / Б.Т. Таймасов, Т.М. Худякова. - Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2019. - 96 с
- 8 Классен, В.К. Цементология: структура, свойства цементов и оптимизация технологических процессов: учебник. / В.К. Классен, Б.Т. Таймасов. - Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2016. - 265 с.
- 9 Ключевые показатели цементной и строительной отраслей Азербайджана, Армении, Беларуси, Грузии, Казахстана, Кыргызстана, Латвии, Литвы, Молдовы, Таджикистана, Узбекистана, Украины, Эстонии за 12 месяцев в 2019 года // Цемент и его применение. – Санкт-Петербург. -2019. – 14 с.
- 10 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).
- 11 Производство промышленной продукции в натуральном выражении: отчет за 2018 г Комитет по статистике Министерство национальной экономики Республики Казахстан. – Астана, 2018.
- 12 Послание Президента Республики Казахстан Н.А. Назарбаева народу Казахстана. - Астана, 2018.
- 13 Лугинина И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: учеб. пособие. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – Ч. 1.– 240 с. – Ч. 2.– 199 с.
- 14 Таймасов, Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: учебник. Т.1 / Б.Т. Таймасов. – Алматы: Эверо, 2015. – 332 с.
- 15 Таймасов, Б.Т. Технология производства портландцемента: учебное пособие / Б.Т. Таймасов. – Алматы: Эверо, 2015. – 272 с.

16 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.

17 Sui Tongbo Industrial waste by products contributing to cement sustainability in China // «International analytical review AlitInform». - 2012. - №6 (27). – P.6-15.

18 Hatem, M. El-Desoky. Appraisal of sedimentary and volcanic rocks at Al-Hemmah-Resan Ikteifa district, North Sinai, Egypt as raw materials in Portland cement clinker production / Hatem M. El-Desoky, Ibrahim H. Zidan, Ramadan E. El-shafey. // The Current Research. - 2016. - Vol. 10. - P.34-58.

19 Уфимцев, В.М. Проблемы использования техногенного сырья в производстве цемента / В.М. Уфимцев, Ф.Л. Капустин, В.А. Пьячев. // Цемент и его применение. - 2009. - №6. – С.86-90.

20 Пулатов, З.П. Промышленное освоение производства цемента с использованием вулканических горных пород / З.П. Пулатов, Э.М. Бутаев // Цемент и его применение. - 2011. - №3. – С.134-136.

21 Сабиржанов, А.А. Диабаз - порфириды Узбекистана – ценное сырье для производства малоэнергоемкого клинкера / А.А. Сабиржанов, З.П. Пулатов, Т.Х. Суюнов. // Сб.матер. Республ. НПК. - Ташкент. - 2012. – С.261-264.

22 Арипова М.М. Использование горнопромышленных отходов в качестве минерального сырья / М.М. Арипова // Сб.матер. Республ. НПК. - Ташкент. - 2012. – С.301-303.

23 Malagon, B. Feasibility study the utilization of coal mining waste for Portland clinker production / B. Malagon, G. Fernandez, J.M. De Luis, R. Rodriguez. // Environmental science and pollution research. - 2020. - Vol.27. - P.21-32.

24 Мануйлов В.Е. Теоретическое обоснование возможности подачи углеотходов в сырьевой шлам / В.Е. Мануйлов // Цемент Информ. - 2011. -№4 (34). - С. 66-69.

25 Patent US 6764544B2. Process for incorporating coal ash into cement clinker / David Bridson Oates, Alan Van Sloten. Publ. 20.07.2004. -8 p.

26 Patent JP 6311220B2 Method for producing low-temperature fired cement clinker / Maruya Eydzhi, Masaaki Nagai. Publ. 18.04.2018. – 9 p.

27 Заид, П. Значением цинка в производстве портландского цемента / П. Заид, Э. Елито, В. Курдовски. // Цемент и его применение. -2018. -№2. –С.37-46.

28 Matusiewicz, A. Pewne zagadnienia zwiazane z podwyzszona zawartoscia cynku w klinkierze I w produkowanym z niego cemencie / A. Matusiewicz, A.Bochenek, H. Szelag, W. Kurdowski. // Cement Wapno Beton. - 2011. - Vol. 78. - P.332-341.

29 Gineys, N. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Threshold limits for Cu, Ni, Sn or Zn / N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot. // Cement and Concrete Research. - 2011. - Vol.41. - P. 1177-1184.

30 Patent CN1789194A. Method for burning agglomerate by utilizing copper, lead and zinc tailings in rotary kiln by dry method / Shi Zhenglun, Fu Shengyong, Fang Mengxiang, Luo Zhongyi, Yang Guojian, Wang Qinhuai, Wang Shurong, Cheng

Leming, Yuan Xiaoqin, Zhou Jinsong, Gao Xiang, Yu Chunjiang, Ni Mingjiang, Cen Kefa. Publ. 21.06.2006. -7 p.

31 Perez-Bravo, R. Alite sulfoaluminate clinker: Rietveld mineralogical and SEM-EDX analysis / R. Perez-Bravo, G. Alvarez-Pinazo, J.M. Compana, I. Santacruz, E.R. Losilla, S. Bruque, A.G. De la Torre // *Advances in Cement Research*. - 2014. - Vol. 26. - P.10-20.

32 El-Alfi, E.A. Preparation and characterization of the low energy portland cement / E.A. El-Alfi, A.G. Othman, A.M. Hassan, M.E. Saraya, R.R. Abd El-Gayed. // *Al-Azhar Bulletin of Science*. - 2010. - Vol. 21. - P.275-286.

33 Морозова, И.А. Использование металлургических шлаков для производства высококачественных цементов / И.А. Морозова, В.К. Классен. // *Цемент Информ*. - 2014. - №2 (47). - С.65-67.

34 Мандрикова, О.С. Производства специальных цементов с использованием техногенных железосодержащих материалов / О.С. Мандрикова, И.Н. Борисов. // *Цемент Информ*. - 2014. - №2(47). - С.68-71.

35 Куликов, Б.П. Техногенный продукт электролитического производства алюминия – энергосберегающий минерализатор спекания клинкера / Б.П. Куликов, М.Д. Николаев, Л.М. Ларионов, И.Н. Борисов, В.Д. Барбанягрэ, Л.Е. Зубакова, Д.В. Смаль. // *Цемент Информ*. - 2014. - №2(47). - С.58-64.

36 Таймасов, Б.Т. Исследования по получению стенового керамического кирпича с использованием отходов угледобычи ленгерских шахт / Б.Т. Таймасов, Н.Н. Жаникулов, Ж.К. Джанмулдаева, М.Е. Аязбеков, А.Т. Масатбаев. // *Вестник КазНИТУ*. - 2018. - №6(130). - С.35-40.

37 Aeslina, A.K.,. An overview of wastes recycling in fired clay bricks / A.K. Aeslina, A.S. Noor. // *International journal of integrated engineering*. - 2012. - Vol.4. – P.53-69.

38 Котляр, В.Д. Стеновые керамические изделия на основе тонкодисперсных продуктов переработки терриконигов / В.Д. Котляр, Х.С. Явруян. // *Строительные материалы*. - 2017. - №4. – С.38-41.

39 Явруян, Х.С. Исследование среднефракционных материалов переработки терриконигов для производства изделий стеновой керамики / Х.С. Явруян, В.Д. Котляр, Е.О. Лотошникова, Е.С. Гайшун. // *Строительные материалы*. - 2018. - №4. - С.17-20.

40 Столбоушкин, А.Ю. Неудачный опыт перепрофилирования уникального завода по производству кирпича из отходов углеобогащения и возможные пути его реконструкции / А.Ю. Столбоушкин, А.И. Иванов, Д.В. Акст, О.А. Фомина, М.П. Мишин, В.А. Сыромьясов. // *Строительные материалы*. - 2017. - №4. - С.20-24.

41 Столбоушкин, А.Ю. Стеновые керамические изделия на основе отходов углеобогащения и железосодержащих добавок: / А.Ю. Столбоушкин, А.А. Карпачева, А.И. Иванов. - Новокузнецк: Интер-Кзбасс, 2011. - 156 с.

42 Явруян, Х.С. Особенности компрессионного формования тонкодисперсных продуктов углеобогащения при производстве керамического

кирпича / Х.С. Явруян, Е.С. Гайшун, А.В. Котляр. // Строительные материалы. - 2017. - №12. - С.14-17.

43 Танг Ван Лам, Использование отходов углеобогащения с целью получения сырья для производства стенового керамического кирпича / Танг Ван Лам, Б.И. Булгаков, О.В. Александрова, О.А. Ларсен, Е.А. Шувалова, Дао Вьет Доан. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2017. - №8. - С.12-19.

44 Кара-сал, Б.К. Возможности применения вскрышных пород угледобычи / Б.К. Кара-сал, Т.В. Сапелкина, Б.Р. Седен. // География Тувы: образование и науки. материалы Республиканской научно-практической конференции природопользование. - 2016. - С.54-58.

45 Явруян, Х.С. Керамический кирпич компрессионного формования на основе тонкодисперсных продуктов углеобогащения / Х.С. Явруян, Е.С. Гайшун, А.В. Котляр, Т.А. Власова. // Вестник науки и образования Северо-Запада России. - 2017. - Т.3, №4. - С.1-7.

46 Ковков, И.В. Физико-химические процессы при различных температурах обжига керамического кирпича на основе бейделлитовой глины, фосфорного шлака и золошлака / И.В. Ковков, Е.С. Абдрахмова, В.З. Абдрахимов. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2009. - Т.11, №5. - С. 24-31.

47 Гайдай, М.Ф. Использование отходов угледобычи при производстве строительной керамики по экологически безопасной, ресурсосберегающей технологии / М.Ф. Гайдай, Я.И. Вайсман, И.С. Глушанкова, Н.С. Семейных. // Вестник МГСУ. - 2016. - №3. - С.93-110.

48 Гайдай, М.Ф. Оценка негативного воздействия терриконигов на экологическую ситуацию в угледобывающих районах и пути его снижения / М.Ф. Гайдай, Я.И. Вайсман // Экологические системы и приборы. - 2015. Вып. 12. - С.11-21.

49 Патент РФ 2327668 С1. Сырьевая смесь дл получения керамических изделий / Карпачева А.А., Панова В.Ф., Микова Е.П. опубл. 27.06.2008, Бюл. №18. – 4 с.

50 Деревянко, В.Н. Структура и свойства керамического кирпича, модифицированного техногенными минеральными системами / В.Н. Деревянко, А.Н. Гришко, Ю.Н. Вечер // Вестник Приднпровськой державной академии будивництва и архитектура. - 2016. - №7. - С. 21-28.

51 Stolboushkin, A.Yu. Use of Coal-mining and processing wastes in production of bricks and fuel for their burning / A.Yu. Stolboushkin, A.I. Ivanov, O.A. Fomina // Procedia Engineering. - 2016. -Vol.150. - P.1496-1502.

52 Abdrakhimov, V.Z. Promising use of waste coal in the production of insulating material without the use of traditional natural materials / V.Z. Abdrakhimov, E.S. Abdrakhimova // Inorganic Materials: Applied Research. - 2017. - Vol.8. – P.788-794.

53 Patent PCT/CN2014/083058, WO2016/011668A1 Method for producing ceramic tiles using coal combustion waste / Koszo A., Ma Peter., Severin E. publ. 28.01.2016. - 15 p.

54 Ткачев, А.Г. Применение отходов добычи и переработки угля при производстве стеновых керамических изделий / А.Г. Ткачев, Н.В. Сергиенко // Известия вузов. Северо - Кавказский регион. - 2013. - №2. - С.83-85.

55 Abi, E. Utilization of waste clay from coal preparation for brick production / E. Abi, F. Oruch, E. Sabah // The Journal of ore dressing. - 2011. - Vol.13. -P.22-32.

56 Yassine, T. Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production / T. Yassine, B. Mostafa, H. Rachid, M. Mohammed // Minerals Engineering. - 2017. - P.123-138.

57 Jung, W.Y. Synthesis and characterization of clay brick using coal wastes / W.Y. Jung, H.J. Jin, T.K. Hyung // Materials science forum. - 2005. - Vol.486. - P.403-406.

58 Mehmedy, W.G. Investigation of production of brick with waste coal powder additive / W.G. Mehmedy, A. Semiha, S. Besian // UBT International conference. - Kosovo. -2018. - P.56-64.

59 Куликов, В.А. Использование горелых пород в производстве кирпича полусухого прессования / В.А. Куликов, В.З. Абдрахимов, И.В. Ковков // Башкирский химический журнал. - 2010. - №4,Т.17. – С.82-84.

60 Shreekant, R.L. Utilization of mine waste in the construction industry – a critical review / R.L. Shreekant, M. Aruna, V. Harsha // International journal of earth sciences and engineering. - 2016. - Vol.29. – P.182-195.

61 Нахимбеков, М.А. Исследование возможности использования отходов угледобычи г. Ленгер в качестве алюмосодержащего и топливного компонента сырьевой шихты в АО «Шымкентцемент» / М.А. Нахимбеков, М.С. Даулетияров, С.П. Назарбекова, А.С. Колесников, У.Б. Назарбек // Materiály XII mezinárodní vědecko-praktická konference «AKTUÁLNÍ VĚDECKÉ VÝMOŽENOSTI-2016» Ekologie. 22-30 června 2016 roku. –Praha. -2016. -С.43-45.

62 Таймасов, Б.Т. Процессы клинкерообразования в малоэнергоемких сырьевых смесях на основе отходов угледобычи / Б.Т. Таймасов, И. Планк, Маркус Р. Мейер, А.Ж. Альжанова, А.Р. Калтай // Научные труды ЮКГУ им. М.Ауэзова. – Шымкент. - 2016. №3(38). – С.28-33.

63 Таймасов, Б.Т. Көмір өңдеу қалдықтарын портландцемент және қабырғалық керамика алу технологияларында жарамдылығын зерттеу / Б.Т. Таймасов, Ж.К. Джанмулдаева, И.Н. Борисов, Н.Н. Жаникулов // Вестник Казахской головной архитектурно-строительной академии. – Алматы. - 2018. - №1(67). - С.130-136.

64 Альжанова, А.А. Нетрадиционное сырье для энергосберегающих технологий производства цементных клинкеров / А.А. Альжанова, Н.Н. Жаникулов, А.Р. Калтай, К.О. Абеков // Вестник государственного университета имени Шакарима. – Семей. - 2016. - №4 (76). - С.15-21.

65 Бишимбаев, В.К. Минерально-сырьевая и технологическая база Южно-Казахстанского кластера строительных и силикатных материалов: монография / В.К. Бишимбаев, Б.О. Есимов, Т.А. Адырбаева, В.В. Руснак, Ю.В. Егоров. – Алматы, 2009 – 264 с.

66 Таймасов, Б.Т. Минерально – сырьевые источники для энергосберегающего производства портландцементного клинкера / Б.Т. Таймасов, Н.Н. Жаникулов, А.Р. Калтай, Н. Нурмагамбет, А. Косымбекова. // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы. -2016. -№2. -С.95-101.

67 Шлакоотвал свинцового производства: отчет №А224-09 об оценке движимого имущества: рус. Бимурзаева М.Ч. – Шымкент, 2017. – 24 с.

68 Горшков, В.С., Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / В.С. Горшков, С.Е. Александров, С.И. Иващенко, И.В. Горшкова. –М.: Стройиздат, 1985. - 272 с.

69 Есимов, Б.О. Приоритетные строительные материалы и их минерально-сырьевое обеспечение: учебник / Б.О. Есимов, К.С. Байболов, С.С. Сейтжанов, М.К. Битемиров. - Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2016.- 224 с.

70 Дудеров, И.Г. Общая технология силикатов: учебник / И.Г. Дудеров, Г.М. Матвеев, В.Б. Суханова. – М.: 1987. – 560 с.

71 Ан, А.Б. Исследование по разработке состава масс для производства керамической плитки для полов на основе лессовидных суглинков: магистерская диссертация / Ан Анна Борисовна. – Шымкент. - 2018. - 54 с.

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

73 Мырзакожа, Д.А. Современные методы исследования / Д.А. Мырзакожа, А.А. Мирзаходжаев. – Алматы., Редакционно–издательский центр КБТУб. - 2013. – 280 с.

74 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.

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

76 ГОСТ 310.2-76. Методы определения тонкости помола. Введ. 1978-01-01.-М.: Государственным комитетом СССР: Изд-во стандартов, 1978. – 14 с.

77 ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Введ. 1977-01-01. – М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1979. – 11 с.

78 ГОСТ 310.4-81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. Введ. 1981-01-01. – М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1982. – 22 с.

79 ГОСТ 22266-2013 Цементы сульфатостойкие. Технические условия. Введ. 2015-01-01. –М.: Стандартиформ, 2014. - 12 с.

80 ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. Введ. 1998-10-01.-М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1998. – 14 с.

- 81 ГОСТ Р54194-2010. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности. Введ. 2012-01-01. –М.: Стандартинформ, 2011. - 12 с.
- 82 Горшков, В.С. Физико-химические методы исследования вяжущих веществ: учебник / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. - М.: Высшая школа, 1981. – С.235-242.
- 83 Таймасов, Б.Т. Физико- химические методы анализа вяжущих материалов: практикум / Б.Т. Таймасов, Т.М. Худякова, М.С. Даулетияров. - Шымкент: ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2019. – 126 с.
- 84 ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. Введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 43 с.
- 85 ГОСТ 7025-91. Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. Введ. 1991-07-01.-М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1991. – 12 с.
- 86 ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия. Введ. 2013-07-01. – М.: Стандартинформ, 2013. – 32 с.
- 87 EN 196-1 Methods of testing cement. Determination of strength. Standard. 2016-05-31. 2016. - 38 p.
- 88 EN 196-6 Methods of testing cement. Determination of fineness. Standard. 2019-01-14. 2019. - 20 p.
- 89 ГОСТ 31108-2016 Цементы общестроительные. Технические условия. Введ. 2016-06-01. – М.: Стандартинформ, 2016. – 12 с.
- 90 Таймасов, Б.Т. Методическое руководство по применению электронной вычислительной таблицы РСС «Расчет сырьевой смеси цементного завода» / Б.Т. Таймасов, В.В. Бычков. –Шымкент, ЮКГУ им. М.Ауэзова. 2013.
- 91 Таймасов, Б.Т. Малоэнергоемкие и ресурсосберегающие сырьевые смеси для получения клинкера / Б.Т. Таймасов, Н.Н. Жаникулов. // Труды Международ. НПК, посвященной 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова «Накоумкие технологии и инновации» (XXIII научные чтения). - Белгород, - 2019. – Ч.1. - С.153-159.
- 92 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, 2016. – 84 с. № госрегистрации 115 РК01548.
- 93 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.
- 94 Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. –М.: Высшая школа, 1973. - 504 с.
- 95 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 (окончательный) / ЮКГУ им. М. Ауэзова: рус. Таймасов Б.Т. – Шымкент, 2017. – 40 с. № госрегистрации 115 РК01548.

96 Таймасов, Б.Т. Комплексное использование природного и техногенного сырья в производстве малоэнергоёмких цементов: монография / Б.Т. Таймасов, Т.М. Худякова, Н.Н. Жаникулов. – Шымкент: ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2017. - 205 с.

97 Жаникулов, Н.Н. Исследования фазового состава синтезированных клинкеров полученных по малоэнергоёмким технологиям / Н.Н. Жаникулов, Б.Т. Таймасов, А.С. Колесников, Ж.К. Джанмулдаева, А.А. Естауова, А.Е. Куандыкова. // XV International scientific and practical conference «Fundamental and applied science-2019». - Sheffield. - 2019. - Vol. 12., - P.42-46.

98 Жаникулов, Н.Н. Исследование микроструктуры клинкеров полученных по малоэнергоёмким технологиям / Н.Н. Жаникулов, Б.Т. Таймасов, Ж.К. Джанмулдаева, А.Л. Шал. // XIII Международная научная конф. молодых ученых «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». – Тараз. - 2019. - С.55-57.

99 Дж., С. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. / С. Дж., Б. Рад. –М: Техносфера, 2008. - 232 с.

100 Андреева, Н.А. Химия цемента и вяжущих веществ: учеб. пособие / Н.А. Андреева.– Санкт-Петербург: СПбГАСУ. 2011. – 67 с.

101 Зубехин, А.П. Химия твердофазовых реакций в теории клинкерообразования / А.П. Зубехин, С.П. Голованова. // Международное аналитическое образование «AlitInform: Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси». - 2009. - №4-5(11). – С.26-30.

102 Зубехин, А.П. Физико-химические процессы клинкерообразования в циклонных теплообменниках и декарбонизаторе вращающихся печей / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Яценко. // Международное аналитическое образование «AlitInform: Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси». - 2012. - №4-5(26). – С.20-29.

103 Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

104 Сулименко Л.М. Технология вяжущих материалов и изделий на их основе: учебник для вузов / Л.М. Сулименко. – М.: Высшая школа, 2005. –334 с.

105 Чефранов Е. Программа для расчета термодинамики силикатов – Thermodynamics 1.4.0.0. Подробнее на этом сайте: <https://chefranov.name/projects/thermodynamics/>. 2016.

106 Сержанов, Г.М. Термодинамическое моделирование восстановления кремния из оксида алюминием / Г.М. Сержанов, В.М. Шевко, Б.А. Лавров, Д.Д. Аманов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. –№ 11-2. – С.161-166.

107 Нармаханова, А.Б. Термодинамическое моделирование образования алита и белита в системе $NCaCO_3-MSiO_2$ / А.Б. Нармаханова, А.С.

Колесников, Б.Е. Жакипбаев, Ш.А. Джолдасова, Г.М. Изтлеуов, А.А. Естауова, В.С. Крупа, Д. Абдулкасимова. // Материали за XIV международна научна практична конференция. -2019. – С.82-84.

108 Таймасов, Б.Т. Методические указания по применению программы TP100 «Тепловой расчет вращающейся печи с цепной завесой». / Б.Т. Таймасов, В.В. Бычков. – Шымкент: ЮКГУ, 2006. – 11 с.

109 Кудеярова, Н.П. Теплотехнические расчеты. Методические указания к выполнению лабораторных работ БГТУ им. В.Г. Шухова / Н.П. Кудеярова, Г.П. Поляков, Л.Б. Афанасьева, С.А. Перескок, А.В. Черкасов. - Белгород, 2006.

110 Taimasov, B.T. Heat technical indicators of roasting of resource saving low power intensive raw mixes on the basis of technogenic raw materials / B.T. Taimasov, A.Zh. Alzhanova, N.N. Zhanikulov, G.N. Askerbek, B.G. Zhanseit // International Conference of Industrial Technologies and Engineering. – Shymkent. - 2016. - P. 255-258.

111 Жаникулов, Н.Н. Результаты расчетов теплотехнических показателей обжига малоэнергоёмких клинкеров / Н.Н. Жаникулов, И.Н. Борисов, Б.Т. Таймасов, Ж.К. Джанмулдаева // Вестник КазНИТУ. – Алматы. - 2019. - №5(135). - С.325-329.

112 Классен, В.К. Материальный баланс завода. Теплотехнические расчеты тепловых агрегатов: учебное пособие / Классен В.К. –Белгород. 2007. -103 с.

113 Brett, D.Y. Technology of Portland cement: textbook for institutes of higher education / D.Y. Brett, J.L. Smith. Michigan Technical Institute, 2008. -345 p.

114 Планк, И., Химия строительных материалов: учебник. / И. Планк, Б.Т. Таймасов, Д. Штефан, К. Хирш, Б.Е. Жакипбаев. –Шымкент: Алем, 2016. -220 с.

115 Кузнецова, Т.В. Микроскопия материалов цементного производства: / Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко. – М.: МИКХиС, 2007. – 304 с.

116 Дозиметр-сигнализатор РКС-01Г-СОЛО. Подробнее на этом сайте: http://www.solo.kz/ru/equipment/6363/RKS_01G_Signal/.

117 СТ РК 1272-2004 «Радиационная оценка месторождений сырья для производства строительных материалов. Методы оценки». Введ. 2005-07-01. Госстандарт Республики Казахстан. 2004. – 18 с.

118 Жаникулов, Н.Н. Дозиметрический контроль портландцемента полученного из свинцового шлака / Н.Н. Жаникулов, Б.Т. Таймасов, Ж.К. Джанмулдаева, А.Е. Куандыкова. // Вестник КазНИТУ. – Алматы. -2020. -№1 (137). - С.685-688.

119 Трубаев, П. Методическое руководство по применению программы «ROCS» / П. Трубаев. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2006. - 60 с.

120 Zhanikulov, N.N. Research on obtaining low energy cements from technogenic raw materials / N.N. Zhanikulov, B.T. Taimasov, I.N. Borisov, Zh.K.Dzhanmuldaeva, M.S. Dauletiarov. // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – Bulgaria. - 2020. Vol. 55, №4. – P. 814-823.

121 Таймасов, Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: 2 том: учебник. / Б.Т. Таймасов. – Алматы: Эверо, 2015. – 152 с.

122 Жаникулов Н.Н. Изучение влияния техногенных продуктов на процессы клинкерообразования / Н.Н. Жаникулов. // XXVI Междунар. научная конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019». - Москва. - 2019. - С.943.

123 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. Khydyakova, A.S. Kolesnikov, N.N. Zhanikulov. // Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2017. - Vol. 19, № 4. - P.347-355.

124 Таймасов, Б.Т. Разработка технологических схем производства цемента с использованием минеральных отходов ЮКО / Б.Т. Таймасов, А.Н. Сатыбалдиева. // Научные труды ЮКГУ им. М.Ауэзова. - 2018. -№1(45). – С.113-118.

125 Taimasov, B.T. Development of energy and resource saving technologies for production of portlandcement with use of waste coal mining, lead slag and tefritobasalt / B.T. Taimasov, N.N. Zhanikulov, Zh.K. Dzhanmuldaeva, I.N. Borisov, M.E. Aiyazbekov. // V International scientific practical conference «Industrial Technologies and Engineering». – Shymkent. - 2018. - P.180-186.

126 Таймасов, Б.Т. Технологический регламент (ТР 0295839) на технологический процесс малоэнергоёмкого производства сульфатостойкого и дорожного цемента с использованием в качестве сырья и добавок отходов угледобычи и свинцовых шлаков ТОО «Sas-Tobe Technologies». / Б.Т. Таймасов, Т.М. Худякова, Н.Н. Жаникулов. от 29.09.2017 г. – 6 с.

127 Рязанцев В.Я. Новая, энергосберегающая технология производства цемента (обжиг клинкера) / В.Я. Рязанцев. – Харьков: - 2011. - 38 с.

128 Сухорокова, С.М. Экологический менеджмент глобализаций экономики / С.М. Сухорокова, П.В. Сухоруков. Учеб. для вузов. –М.: Колос. 2009. – 216 с.

129 Атабаев, Ф.Б. Технологии получения малоэнергоёмких клинкеров и добавочных цементов с комплексным использованием вторичных сырьевых ресурсов: докторская диссертация / Атабаев Фаррух Бахтиярович. – Ташкент. - 2018. - 175 с.

130 Бегжанова, Г.Б. Разработка новых композиционных добавок на основе техногенных отходов и высокоэффективных цементов с их использованием: докторская диссертация / Бегжанова Гулрух Бахтияровна. – Ташкент. - 2019. - 201 с.

131 Chatterjee, A.K. Cement production technology: principles and practice. / A.K. Chatterjee. 2018. - 419 p.

132 Патент РК №2610. Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера. / Таймасов Б.Т., Садуакасов Т.М., Альжанова А.А., Даулетияров М.С., Жаникулов Н.Н., Абеков К.О., Хашимов А.Н., Сейтбекова Б.М.; опубл. 12.02.2018, бюл. №6. – 3 с.

133 Евразийский патент №033588. Сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера. / Таймасов Б.Т., Худякова Т.М., Садуакасов

Т.М., Даулетияров М.С., Жаникулов Н.Н., Абеков К.О., Серикбаева А.Т., Сабет Ж.К. опубл. 07.11.2019. – 4 с.

134 Khudyakova, T.M. Optimization of Raw Material Mixes in Studying Mixed Cements and Their Physicomechanical Properties / Т.М. Khudyakova, A.S. Kolesnikov, В.Е. Zhakipbaev, G.S. Kenzhibaeva, A.N. Kutzhanova, G.M. Iztleuov, N.N. Zhanikulov, O.G. Kolesnikova, E. Mynbaeva. // Refractories and Industrial Ceramics. - 2019. - Vol. 60. - P.76-81.

135 Таймасов, Б.Т. Керамический кирпич на основе сырьевых материалов ТОО «Заңғар-2003-з» и отходов угледобычи / Б.Т. Таймасов, Н.Н. Жаникулов, И.Н. Борисов, А.Т. Масатбаев. // XII Международная научная конференция «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». Фонд первого Президента Республики Казахстан - Елбасы, Совет Молодых Ученых. - Алматы, - 2018. - Ч.1. - С.54-57.

136 Горчаков, Г.И. Строительные материалы: учебник: / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – Москва: Стройиздат, 1986. – 688 с.

137 Попов, К.Н. Строительные материалы и изделия: / К.Н. Попов, М.Б. Каддо. - М.: Высш. шк., 2008. – 440 с.

138 Патент РК №4121. Сырьевая смесь для изготовления керамического кирпича. / Жаникулов Н.Н., Таймасов Б.Т., Джанмулдаева Ж.К., Айтуреев М.Ж., Масатбаев А.Т. опубл. 16.01.2019. – 4 с.

139 Абдрахимов, В.З. Химическая технология кирпича с использованием техногенного сырья: / В.З.Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова. - Самара: СГАСУ, 2007. – 432 с.

140 Зубехин, А.П. Основные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Учеб. пособие. / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Яценко, В.В. Верещака, В.А. Гузий. - М.: КАРТЭК, 2010. - 308 с.

141 Севостьянов, В.С. Механическое оборудование производства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и изделий: Учебник. / В.С. Севостьянов, В.С. Богданов, Н.Н. Дубинин, В.И. Уральский. Из-во: Инфра-М, 2009. – 432 с.

142 Адырбаева, Т.А. Оптимизация технологических процессов строительной керамики: учебник / Адырбаева Т.А., Есимов Б.О. - Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2016.- 350с.

143 Таймасов, Б.Т. Производство стеновой керамики по энерго- и ресурсосберегающей технологии / Б.Т. Таймасов, Н.Н. Жаникулов. // Международная научно-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. - Белгород. - 2019. – С. 2440-2448.