

## **АННОТАЦИЯ**

**диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D073000 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций»**

**Әнуаровой Аяулым Дәлелбекқызы**

**«Технология получения цементов на основе кальций- и силикат содержащих отходов химического производства»**

**Актуальность работы.** Послание Главы государства Касым-Жомарта Кемелулы Токаева народу Казахстана состоялось 1 сентября 2022 года «Справедливое государство. Единая нация. Благополучное общество» была первым направлением в его выступлении под названием «Новая экономическая политика», как сказал наш Президент: «Системные проблемы нашей экономики хорошо известны. Это сырьевая зависимость, низкая производительность труда, недостаточный уровень инноваций, неравномерное распределение доходов. Безусловно, все это – сложные проблемы, но существуют конкретные пути их решения. Это макроэкономическая стабильность, диверсификация экономики, цифровизация, развитие малого и среднего бизнеса, человеческого капитала, обеспечение верховенства закона. Однако ощутимого прогресса в этих вопросах до сих пор нет. Очевидно, нужны новые подходы».

Социально-экономическое развитие Республики Казахстан, как и в других цивилизованных странах, должно базироваться на научно-техническом прогрессе. Экономическое развитие в решающей мере зависит от сырьевых и топливо-энергетических ресурсов, теснейшим образом связанных с проблемами охраны окружающей среды.

В связи с этим в настоящее время при определении путей развития технологии наряду с повышением качества продукции большое внимание уделяется экономии топлива, энергии, улучшению использования сырья во всех отраслях промышленности, в том числе и при производстве цемента. Для эффективного решения этой проблемы необходимо увеличить в цементе содержание алита, ускоряя скорость реакции его образования, но не повышая температуру обжига клинкера, для чего в настоящей работе были исследованы кальциевые силикаты взамен традиционного глинистого составляющего портландцементной сырьевой смеси. В качестве таких веществ изучены гранулированные электротермофосфорные (ЭТФ) шлаки. В таком виде материал ранее не были исследован. Было известно, что добавка было до 10% ЭТФ шлаков в известняково-глинистую смесь оказывает минерализующее действие на процесс клинкерообразования. В работе также исследованы карбидная известь-пушонка вместо известняка. Определенный положительный эффект замены известняка в глинистой шихте известью-пушонкой в принципе был известен до настоящей работы.

Исследование связано с пользующимися спросом на мировом рынке сырьевыми ресурсами. При производстве желтого фосфора электротермическим способом утилизация шлака превращается в узловую проблему.

Таким образом, использование высокореакционных кальциевых силикатов в виде отходов предприятий в производстве цемента позволяет не только решать проблемы рационального природопользования, но и повышать конкурентоспособность целевого продукта и способствовать притоку инвестиций в экономику страны.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с задачами развития «Об утверждении Государственной программы жилищно-коммунального развития «Нұрлы жер» на 2020 - 2025 годы» Постановление Правительства Республики Казахстан от 31 декабря 2019 года № 1054; «Об энергосбережении и повышении энергоэффективности», Закон Республики Казахстан от 13 января 2012 года № 541-IV; «Об утверждении Концепции развития топливно-энергетического комплекса Республики Казахстан до 2030 года», Постановление Правительства Республики Казахстан от 28 июня 2014 года № 724.

**Целью работы** является разработка физико-химически обоснованной ресурсосберегающей технологии получения различных цементных клинкеров путем замены гранулированными ЭТФ шлаками природные кремнеземсодержащие материалы.

**В задачи исследования входят:**

- анализировать термодинамическую возможность образования клинкерных фаз из нового вида сырья и продуктов их разложения при взаимодействии с известьсодержащими компонентами в зависимости от температуры;

- исследовать реакционную способность новых сырьевых смесей, установить химизм взаимодействия компонентов, определить кинетику образования двух- и трехкальциевых силикатов в зависимости от температуры;

- изучить влияние состава и условий обжига на изменчивость свойств цементов;

- изучить сырьевые смеси для получения, стабилизированного белитового клинкера;

В результате исследований разработать энергосберегающие и более экономичные технологические решения производства цементов.

**Методы достижения поставленных задач.**

Изучение изобретений и полезных моделей, патентов, авторских свидетельств, обзор литературы отечественных и зарубежных источников, проведение химических, оптических, рентгено- и термических методов анализа, проведение испытаний в аккредитованных лабораториях.

**Научные результаты (научные положения), выносимые на защиту:**

- оценить и выяснить возможность и условия получения устойчивого сырьевого шлама из шихты, состоящей из известняка и шлака фосфорного производства;

- изучить новые сырьевые смеси для получения, стабилизированного белитового клинкера;

- определить технологические параметры изготовления белитового огнеупора.

#### **Научная новизна диссертации:**

- термодинамический анализ высокотемпературного разложения минералов сложного состава в новом виде сырья. Определена в зависимости от температуры, термодинамическая возможность образования клинкерных фаз из минералов, а также из продуктов их разложения, при их взаимодействии с известьесодержащими компонентами;

- описаны высокотемпературные клинкерные процессы. Даны зависимости кинетики реакций образования двух- и трехкальциевых силикатов от температуры для обжига различными КН смесей;

- исследованы структурно-механические свойства шламов в зависимости от их состава, влажности и дисперсности. Дана оценка стабильности, указаны пути повышения (при необходимости) устойчивости шламов. Изучены диспергируемость, растворение и гидратация ЭТФ шлаков, загустевание и схватывание шламов при продолжительном хранении;

- исследованы физико-механические свойства новых разновидностей цементов, а также строительно-технические свойства цементов из ЭТФ шлаков. Прослежена вариация свойств в зависимости от содержания примесей, состава и структуры клинкера;

- установлена особенность обжига известняково-шлакового шлама в промышленных вращающихся печах;

- установлена особенность фазового состава, гидратация и твердения цементов из ЭТФ шлаков. Экспериментальными методами с привлечением термодинамического анализа установлена причина замедляющего эффекта примеси пентоксида фосфора на начальную стадию гидратации цемента;

- разработаны экономичные технологии цементов из гранулированных ЭТФ шлаков, предложена технология получения из ЭТФ шлаков стабилизированного белитового клинкера, пригодных для производства огнеупорных материалов.

#### **Практическая значимость диссертации:**

Разработаны технологии производства цементов из нового вида сырья (ЭТФ шлака, отход химического производства), более экономичнее, чем технология обычного портландцемента из глинисто-известняковых смесей. Созданы технологии стабилизированного белитового клинкера, который является автоклавным или низкомарочным ( $C_3S \sim 30\%$ ) вяжущим. Кроме того, этот клинкер пригоден для изготовления огнеупорных материалов.

Разработана и утверждена технологическая карта производства высокоалитового цемента на основе гранулированных ЭТФ шлаков. Данная технология принята к внедрению на Карагандинском цементном заводе АО

«Asia central cement» (КЦЗ). Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии составит 240 млн. тенге в год.

### **Опыт внедрения результатов работы в производство.**

Технология прошла опытно-промышленные испытания на КЦЗ, в результате которых установлена принципиальная возможность производства портландцемента по этой технологии со значительным экономическим эффектом за счет снижения расхода топлива на обжиг клинкера, повышение марки цемента и увеличения производительности цементнообжигательных печей.

**Обоснованность и достоверность** научных положений, заключений и рекомендаций. Лабораторные исследования проводились в следующих аккредитованных лабораториях: лаборатории ХМИ им. Ж. Абишева РГП «НЦ КПМС РК» МИТ РК, г. Караганда; на базе ТОО «КазЦентрЭкспертиза» испытательная лаборатория оснащенные современными оборудованьями «Лаборатория неразрушающего контроля, измерений и испытаний технических устройств и материалов», г. Караганда; лаборатории Института строительных материалов ВГТУ им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва. Результаты лабораторных исследований обоснованы в соответствии с заключениями и рекомендациями, подтверждены опытно-промышленными испытаниями.

### **Краткое содержание работы.**

В первой главе диссертации проведен анализ возможности получения портландцемента из нетрадиционного сырья, путем полной замены глинистого компонента ЭТФ шлаком.

Во второй главе описаны методы достижения поставленных задач. Экспериментальные данные получены химическими, оптическими, рентгеновскими и термическими методами анализа.

В третьей главе проведен анализ термодинамической возможности образования клинкерных фаз из нового вида сырья и продуктов их разложения при взаимодействии с известьсодержащими компонентами в зависимости от температуры;

В четвертой главе оценена и выяснена возможность и условия получения устойчивого сырьевоего шлама из шихты, состоящей из известняка и шлака фосфорного производства. При этом под устойчивостью подразумевается способность шлама сохранять твердые фазы шихты во взвешенном состоянии.

Пятая глава посвящена изучению новой сырьевой смеси для получения, стабилизированного белитового клинкера, также определены технологические параметры изготовления белитового огнеупора.

Многие научно-технические задачи, решаемые этой работой, были связаны с технологическими процессами КЦЗ.

### **Личный вклад автора в науку состоит в:**

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 8 печатных работах, получен патент РК на полезную модель, получены 2 авторский права. Результаты получены автором самостоятельно.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертации доложены на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Карагандинского технического университета; на ежегодной Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства - основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №7), Караганда – 2015 г.; на Международной научно-практической конференции «Наука, техническое регулирование и инжиниринг в строительстве: состояние, перспективы», г. Караганда – 2016 г, на ежегодной Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства - основа реализации Плана нации (Сагиновские чтения №11)», Караганда – 2019.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 8 печатных работах, получены 2 патента РК на полезную модель и 2 авторских права. Статьи Scopus Shaikezhan A., Anuarova A.D. Belite-containing clinkers from phosphoric slags for refractory materials. Magazine of Civil Engineering. 2022. No. 02. Pp. 11010. doi: 10.34910/MCE.110.10; Shaikezhan A., Anuarova A.D., Antonovic V. Cement slurry from electro-phosphoric slag. Magazine of Civil Engineering. 2020. No. 06. Pp. 9806–9806. doi: 10.34910/MCE.98.6.

Результаты исследования были внедрены в учебный процесс, а именно: в лекционные занятия, для выполнения курсовых работ и дипломных проектов, по дисциплинам «Химия строительных материалов», «Новые виды цементов», «Использование отходов промышленности в технологии бетонных и керамических материалов», «Прогрессивные строительные материалы и технологии».

### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, общих выводов и приложений, содержит 128 страниц машинописного текста, 26 рисунка, 44 таблиц, список использованных источников из 126 наименований.

Результаты работы получены автором самостоятельно.

Автор выражает глубокую благодарность коллективам кафедры «Строительные материалы и технологии» Карагандинского технического университета, лаборатории ХМИ им. Ж. Абишева РГП «НЦ КПМС РК» МИТ РК, испытательной лаборатории ТОО «КазЦентрЭкспертиза» «Лаборатория неразрушающего контроля, измерений и испытаний технических устройств и материалов»; лаборатории Института строительных материалов ВГТУ им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва.

### **Основные выводы.**

1. Исследованы гранулированные ЭТФ шлаки в качестве нового вида кремнеземсодержащего цементного сырья. Известьесодержащим компонентом служили известняк, карбидная известь.

2. Химическим, кинетическим и технологическим исследованиям предпослан термодинамический анализ гипотетических высокотемпературных реакций, охватывающих твердофазовые термические

разложения минералов и образование клинкерных фаз. Анализом охвачены все основные минералы и вещества, составляющие новые виды сырья.

3. Изучение вопросов влияния концентрации дисперсной фазы на реологические и упруго-пластично-вязкие свойства шлама из шихты, состоящей из известняка и шлака фосфорного производства, впервые примененные для производства высокоалитового портландцемента, показало способность шлама сохранять твердые фазы шихты во взвешенном состоянии.

4. Шлаки фосфорных заводов возможно применять для производства цемента по мокрому способу подготовки сырья. В качестве цементного сырьевого компонента гранулированный шлак предпочтительнее литого.

5. Тонкость помола шлакового шлама рекомендуется контролировать количествами остатков на ситах 02 и 008. Остаток на сите 008 должен находиться в пределах 8-14 %. Остаток на сите 02 не должен превышать существующие нормы.

6. За нижний предел влажности шлама рекомендуется брать 37%.

7. Устойчивость шлакового шлама достигается существующими способами перемешивания шламов.

8. Режим перемешивания в вертикальных шламбассейнах должен быть отработан с учетом особенностей шлакового шлама.

9. На сжигание 1т портландцементного клинкера из шлаковых смесей ЭТФ по сравнению с известняково-глинистой смесью КЦЗ при мокром способе производства, условный расход топлива снижен не менее чем на 15 %, что подтверждено в пилотном случае.

10. Обосновано постановка экспериментов по изучению возможности получения, стабилизированного белитового огнеупора, путем замены ЭТФ шлаками известные природные кремнеземсодержащие материалы в цементной сырьевой смеси. В качестве второго ингредиента шихты применялся как известняк, так и известь-пушенка.

- показано, что гранулированный ЭТФ шлак представлен в основном псевдоволластонитовым стеклом. Кристаллические фазы шлака представлены волластонитом и кварцем.

- изучены термические превращения в ЭТФ шлаках, процессы клинкерообразования в смесях ЭТФ шлаков с известьсодержащими компонентами. Описаны химизм и кинетика процессов. Определены параметры получения огнеупорных материалов.

11. Исследованы белитовые клинкеры с  $КН = 0,60 - 0,85$ . Оптимальным для получения огнеупоров являются клинкеры с  $КН = 0,70$  и  $0,75$  с температурой обжига  $1350 - 1400^{\circ}\text{C}$ .

12. Для определения технологических параметров производства огнеупоров на основе белитсодержащих клинкеров была составлена математическая модель. В качестве параметров оптимизации выбраны кажущаяся плотность и кажущаяся пористость, а факторов – зерновой состав, давление прессования, температура обжига и выдержка.

13. Для получения огнеупоров с наилучшими физико-техническими показателями необходимо использовать сырьевую смесь с 25% мелкой фракции (менее 0,5 мм), 5% средней – (1 – 0,5 мм) и 70% крупной – (3 – 1 мм), применять давление прессования 100 МПа, обжигать при температуре 1450°C.

14. На основе экспериментальных данных и математической модели предложен огнеупор из белитсодержащих клинкеров со следующими расчетными физико-техническими показателями: с КН = 0,70 –  $P_0 = 22,82\%$ ,  $\rho = 2,47 \text{ г/см}^3$ ; с КН = 0,75 –  $P_0 = 23,05\%$ ,  $\rho = 2,49 \text{ г/см}^3$ . Белитовые клинкеры были испытаны для получения огнеупорных изделий, которые подтвердили результаты исследований

По результатам теоретических и экспериментальных исследований разработана рациональная технологическая схема получения алитового и белитового клинкера из гранулированного ЭТФ шлака. С технологической и экологической точки зрения определены основные факторы повышения эффективности предлагаемого производства по сравнению с традиционной технологией.