

## БАЗАЛЫТ ТОО ТЕГИН КОЛДОНУУ МЕНЕН АГЛОМЕРАЦИЯСЫ ТАТААЛ БОЛГОН ЧИЙКИ АРАЛАШМАНЫН КЛИНКЕР ПАЙДА БОЛУШУНУН ӨЗГӨЧӨЛҮКТӨРҮ

Ассакунова Б.Т.<sup>1</sup>, Касымов Т.М.<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup>Кыргыз мамлекеттик курулуш, транспорт жана архитектура университетинин «Курулуш материалдарын, буюмдарын жана конструкцияларын өндүрүү жана экспертизалоо» кафедрасынын профессору, техника илимдеринин кандидаты, [kasmugalim@gmail.com](mailto:kasmugalim@gmail.com).

<sup>(2)</sup>Эларалык инновациялык технологиялар университетинин “Курулуш жана инновациялык технологиялар институтунун” доценти, техника илимдеринин кандидаты, [kasmugalim@gmail.com](mailto:kasmugalim@gmail.com).

**Аннотация.** Портландцемент клинкерин өндүрүү үчүн, агломерациясы татаал чийки аралашманын клинкер пайда болушунун өзгөчөлүктөрү келтирилди. Чийки аралашма силикат модулу ( $n=3,5$ ) жана каныктыруу коэффициенти ( $КН=0,92$ ) жогору болгон составында темир оксиддери аз, реакциясы төмөн акитаиш жана кумдуктардан турат. Базальт тоо теги темир курамдуу компонент катары чийки аралашманын алуу температурасын төмөндөшү жана клинкер эритининин көлөмүн көбөйтүшү катары колдонулат.

**Өзөктүү сөздөр:** клинкер өндүрүлүшү, базальт тоо теги, суюктук фазасынын илешкектүүлүгү.

## ОСОБЕННОСТИ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ ТРУДНО-СПЕКАЕМОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗАЛЬТОВОЙ ПОРОДЫ

Ассакунова Б.Т.<sup>1</sup>, Касымов Т.М.<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup>профессор каф. «Производство и экспертиза строительных материалов, изделий и конструкций», Кыргызского государственного университета строительства, транспорта и архитектуры им. Н.Исанова, к.т.н. [kasmugalim@gmail.com](mailto:kasmugalim@gmail.com).

<sup>(2)</sup>доцент Института строительства и инновационных технологий Международного университета инновационных технологий, к.т.н., [kasmugalim@gmail.com](mailto:kasmugalim@gmail.com).

**Аннотация.** В работе представлены особенности клинкерообразования трудноспекаемой сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера, состоящей из низкорекреационного известняка и песчаника с малым содержанием оксидов железа, высоким силикатным модулем ( $n=3,5$ ) и коэффициентом насыщения ( $КН=0,92$ ) при использовании в ней железосодержащего компонента базальтовой породы, химико-минералогический состав, которой обуславливает снижение температуры и повышение количества клинкерного расплава.

**Ключевые слова:** клинкерообразование, базальтовая порода, вязкость жидкой фазы.

# FEATURES OF CLINKER FORMATION OF DIFFICULT-TO-SINTER RAW MIX USING BASALT ROCK

Assakunova B.T.<sup>1</sup>, Kasymov T.M.<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup>Professor Dept. "Production and expertise of building materials, products and structures", KSUCTA named after N. Isanov, Candidate of Technical Sciences. [kasmugalim@gmail.com](mailto:kasmugalim@gmail.com)

<sup>(2)</sup>Assistant professor «Institute of Construction and Innovation Technologies» International University of Innovation Technologies, Candidate of Technical Sciences, [kasmugalim@gmail.com](mailto:kasmugalim@gmail.com)

**Abstract.** The paper presents the features of clinker formation of difficult-to-sinter raw mixture for the production of Portland cement clinker. The raw mixture consists of low-reaction limestone and sandstone with a low content of iron oxides, a high silicate modulus ( $n = 3.5$ ) and a saturation coefficient ( $KH = 0.92$ ). Basalt rock is used as an iron-bearing component, chemical and mineralogical composition, which causes a decrease in temperature and an increase in the amount of clinker melt.

**Key words:** formation of clinker minerals, basalt rock, viscosity of liquid phase.

**Актуальность темы и постановка задач.** Наиболее энергоемким производством в строительной индустрии является технология производства портландцементного клинкера, доля тепловой энергии в себестоимости которого составляет 65%. Поэтому вопросы, связанные с экономией топливно-энергетических ресурсов являются наиболее актуальными.

Анализ отечественного сырья показывает на незначительное содержание железорудных материалов и отходов промышленных производств, которые можно было использовать в качестве алюминат-железосодержащего компонента при производстве портландцементного клинкера [1-3]. Вместе с тем известны работы [4-6, 7] отмечающие целесообразность использования горных магматических пород в качестве минерализатора или компонента сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера. При этом отмечается на интенсивное прохождение процесса клинкерообразования и его завершение при заниженных температурах обжига (1300-1380<sup>0</sup>С). В связи с этим проведение исследований по вопросу снижения температуры обжига клинкера соответствует приоритетному направлению научных исследований по энергоснижению.

**Результаты исследования и рекомендации.** Анализ карбонатного сырья Кыргызской Республики выявил [1-3, 8], что Курментинский известняк характеризуется высоким титром (содержание CaCO<sub>3</sub>) – 98% и малым содержанием оксида железа – 0,24% (табл.1). Сырьевые смеси, рассчитанные на основе Курментинского известняка и магматической породы в качестве минерализатора и компонента сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера, характеризуются высоким содержанием базальтовой породы [8]. Так, двухкомпонентные смеси (табл.2, смеси №1 и №2) содержат 26-29% базальта, т.к.

в этих смесях базальт выступает как глиноземкремнеземсодержащий компонент. В трехкомпонентной смеси (табл.2, смесь №3) содержание базальта составляет 10,75 %, т.к. в качестве кремнеземсодержащего компонента используется песчаник (10,67 %).

Нами, для исследования была взята смесь №3 (табл.2). Сырьевая смесь, рассчитанная на основе Курментинского известняка, Согутинского песчаника и базальтовой породы характеризуется высоким коэффициентом насыщения ( $KH=0,92$ ) и силикатным модулем ( $n=3,5$ ). Вещественный состав сырьевой шихты представлен следующим содержанием (табл.2): известняк – 78,58%, песчаник – 10,67 %, базальтовая порода – 10,75%.

– Таблица 1. Химический состав сырьевых смесей, в %

Материалы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO
Известняк месторождения Курменты	0,88	0,45	0,24	54,78	0,56	-	-	-	-
Песчаник месторождения Согуты	87,39	5,51	0,55	2,13	0,35	0,03	0,01	-	-
Базальт месторождения Сулутерек	47,43	16,78	8,74	6,88	5,19	2,99	1,49	1,96	0,18
	43,58	11,67	7,69	12,98	4,01	3,01	1,81	2,01	0,92

Представленная шихта является трудноспекаемой, поэтому процесс клинкерообразования представляет научный интерес, т.к. в ней базальтовая порода будет играть доминирующую роль. Характерной особенностью базальтов является наличие легирующих примесей, таких как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, MnO, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O (табл.1), которые могут оказать интенсифицирующее влияние на процесс клинкерообразования.

Для установления оптимальной температуры обжига смеси №3 изготовлены образцы диаметром 18 мм и высотой 20 мм прессованием при давлении 25 МПа. Образцы обжигались в лабораторной силитовой печи при температурах 1100<sup>0</sup>С, 1200<sup>0</sup>С, 1300<sup>0</sup>С и 1400<sup>0</sup>С с выдержкой при максимальной температуре – 1 час. О завершенности процесса клинкерообразования судили по содержанию свободной извести (СаО<sub>св</sub>) в спеках, которую определяли этилово-глицератным способом [9].

– Таблица 2. Вещественный состав базальтсодержащих сырьевых смесей, на основе Курментинского известняка, в %

№ смеси	Известняк Курментинского месторождения	Базальт Сулутерекского месторождения	Песчаник Согутинского месторождения
1	74,00	26,00	-
2	70,97	29,03	-
3	78,58	10,75	10,67

Результаты исследования показали, что в пределах температур 1100-1200<sup>0</sup>С усвоение извести незначительно. При температуре обжига выше 1200<sup>0</sup>С содержание СаО<sub>св</sub> резко понижается, что свидетельствует об интенсификации клинкерообразования. Процесс усвоения извести рассмотренного состава завершается при температуре 1400<sup>0</sup>С, несмотря на высокий КН=0,92 т.е. на 50<sup>0</sup>С ниже температуры обжига традиционной смеси (1450<sup>0</sup>С), что свидетельствует об интенсификации влияния базальтовой породы на процесс клинкерообразования.

Для изучения процесса клинкерообразования были проведены дериватографические исследования чистого Курментинского известняка и смеси с содержанием базальта 10% и 26 %. Результаты исследования приведены на рис.1.

На рис.1 (а) приведен ДТА чистого Курментинского известняка, на котором имеется глубокий эндотермический эффект, который начинается при 750<sup>0</sup>С, достигает максимума при 920<sup>0</sup>С, завершается при 940<sup>0</sup>С. С добавлением к известняку 10 % базальта (рис.1, б) начало декорбанизации сдвигается в область более низких температур 710<sup>0</sup>С, достигая максимума при 900<sup>0</sup>С, завершается при 930<sup>0</sup>С. С увеличением содержания базальта до 26%, что соответствует его содержанию в сырьевой смеси (табл.2, смесь №1), эндотермический эффект, начинается при 700<sup>0</sup>С с максимумом при 890<sup>0</sup>С и завершается при температуре 920<sup>0</sup>С (рис.1, в).

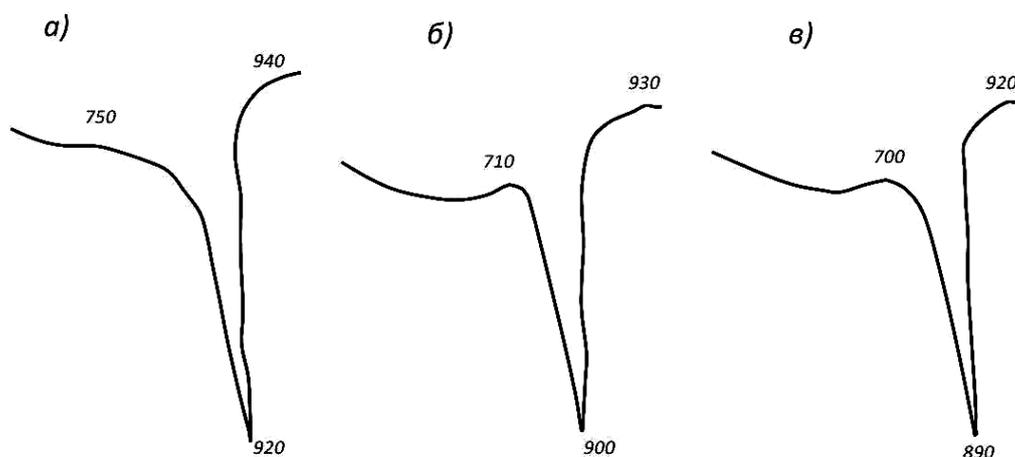


Рис.1. Дериватограмма Курментинского известняка:

а) – без добавки; б) – с добавкой базальта до 10 %;

в) – с добавкой 26 % базальта

Одновременно при температуре 800-900<sup>0</sup>С в результате реакций в твердой фазе наряду с алюминатами и ферритами кальция образуется двухкальциевый силикат, как первичная низкотемпературная фаза, что установлено рентгенографическими исследованиями. В спеках, обожженных при температурах 800-900<sup>0</sup>С, обнаруживается наличие пиков с межплоскостными расстояниями, характерными для белита (2,77 и 2,73 Å), а в спеках, обожженных при 1200<sup>0</sup>С, наблюдаются линии, характерные для алита (1,48; 3,039; 3,02 Å).

При дальнейшем повышении температуры протекают процессы с участием жидкой фазы. Повышение температуры свыше 1200<sup>0</sup>С обуславливает увеличение количества жидкой фазы ввиду того, что, как известно, присутствие в смеси магнийсодержащих соединений (оливина) совместно с ионами железа и титана способствует формированию легкоподвижного расплава и ускоряет минералообразование.

Содержание в сырьевой смеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO и TiO<sub>2</sub> обусловлено введением в смесь базальтовой породы (табл.1), которая снижает температуру, и количество клинкерного расплава. При этих условиях создаются предпосылки для изоморфного замещения Fe<sup>3+</sup> на Al<sup>3+</sup>, что подтверждается снижением количества алюмоферритов (7,06%) в клинкере и повышением алюмината (7,36%). Расчетным путем было определено количество, и вязкость жидкой фазы рассматриваемой трехкомпонентной сырьевой смеси.

Количество жидкой фазы производилось по формуле [9]:

$$P = 2,95 x + 2,3 y + a + b$$

где  $x$  - содержание глинозема в смеси, %;  $y$  - содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %;  $a$  - содержание MgO, %;  $b$  - содержание (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O), %.

Согласно расчету количество жидкой фазы составило 35,8%.

Вязкость клинкерного расплава рассчитывалось по формуле [9]:

$$\eta = 0,158 p + 0,04 \text{ [Па}\cdot\text{с]}$$

где  $p$  - глиноземистый модуль клинкера.

Вязкость клинкерного расплава для рассматриваемой трехкомпонентной смеси составляет 0,3 Па·с, т.е. в 6 раз ниже вязкости обычного портландцементного клинкера (1,5-2,0 Па·с, при температуре 1450<sup>0</sup>С). Снижение вязкости клинкерного расплава способствует интенсификации минералообразования, поэтому в рассматриваемой смеси процесс клинкерообразования завершаются при более низких температурах.

Таким образом, использование базальтовой породы с повышенным содержанием легирующих примесей, таких как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, MnO, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O (табл.1), в сырьевых смесях, с высоким коэффициентом насыщения (КН=0,92) и низкорреакционным карбонатным компонентом способствует завершению клинкерообразования в области более низких температур.

Под действием микропримесей базальтовой породы кристаллическая решетка  $\text{CaCO}_3$  разрыхляется, что снижает температуру и ускоряет процесс декарбонизации. Это подтверждается наличием  $\text{CaO}_{\text{св}}$  уже при температуре  $700^\circ\text{C}$  и высоким содержанием ее при температуре  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ . Известно, что выделяющийся  $\text{CaO}_{\text{св}}$  взаимодействует с  $\text{CaSO}_4$  и другими примесями, образуя при низких температурах легкоплавкие промежуточные соединения, что приводит к появлению в спекающейся массе первичных капель расплава, ускоряющих протекания минералообразовательных процессов. Одновременно снижается и кристобаллитизация кремнезема, которая начинается при температуре  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$  и завершается при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . Кремнезем переходит в активную форму.

Цемент из рассмотренного состава характеризуется высоким содержанием алита ( $\text{C}_3\text{S}$ )  $67,05\%$ , пониженным содержанием  $\text{C}_2\text{S}$  –  $15,92\%$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  –  $7,32\%$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  –  $7,13\%$ . Клинкер характеризуется хорошей размалываемостью и отличается более светлым светлым тоном в отличие от обычного серого.

Хорошая размалываемость клинкера объясняется достаточным содержанием  $\text{TiO}_2$ , который приводит к образованию частично закристилизованного хрупкого стекла, что является причиной улучшения размалываемости [10].

Выводы:

- на основе трудноспекаемой сырьевой смеси с  $\text{KH}=0,92$  и  $n=3,5$  из сырьевых материалов с малым содержанием оксидов железа ( $0,24$ ;  $0,55$ ) с использованием базальтовой породы получен портландцемент, активностью  $41,2$  МПа при температуре  $1380^\circ\text{C}$ ;

- особенность клинкерообразования трудноспекаемой сырьевой смеси заключается в доминирующем воздействии базальтовой породы на протекание твердофазовых и жидкофазного спекания;

- полученный клинкер характеризуется достаточно легкой размалываемостью, благодаря содержанию в ней оксидов  $\text{TiO}_2$ .

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. *Справочник. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики. Бишкек, 1995. 394 с.*
2. *Сырьевые ресурсы и перспективы развития строительных материалов в Кыргызской Республике. Обзорная информация. Бишкек, 2003. 47 с.*
3. *Справочник по месторождениям строительных материалов Кыргызской ССР. М.: Недра, 1967. 263 с.*
4. **Пащенко А.А.** Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. Киев: Высшая школа, 1999. -223 с.
5. **Пащенко А.А., Мясникова Е.А.** Цементы из базальтов. Киев: Наукова думка, 1983. 192с.
6. **Шевченко В.А.** Белитовые цементы на основе базальта. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. М., 1984. 186 с.
7. **Ассакунова Б.Т., Касымов Т.М.** Использование базальтовой породы в производстве цемента. Пробл. строит. и архит. на пороге XXI в. / Материалы междунауч.-практ. конф., посв. 45-летию образов. строит. факультета. Бишкек, 2000. С.140-146.
8. **Касымов Т.М.** Декоративно-отделочные бетонные изделия на основе цемента из базальтосодержащих сырьевых смесей. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Бишкек, 2008. 160с.
9. **Бутт Ю.М., Тимашев В.В.** Практикум по химической технологии вяжущих материалов: Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1973. 503 с.
10. **Сычев М.М., Корнеев В.Н., Зозуля Н.В.** Процессы клинкерообразования и роль примесей // Формирование портландцементного клинкера. Л., 1973. С3-8.