

МРНТИ 61.35.33

Б.Б. Амиралиев¹ – основной автор, ©
А.Е. Куандықова², Б.Т. Таймасов³,
М.С. Даулетияров⁴, Г.Е. Калымбетов⁵



^{1,2,5}Докторант, ³Д-р техн. наук, профессор, ⁴Канд. техн. наук., доцент

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0002-8813-9271> ²<https://orcid.org/0000-0003-4727-9195>

³<https://orcid.org/0000-0002-1844-4932> ⁴<https://orcid.org/0000-0002-9578-8202>

⁵<https://orcid.org/0000-0002-0983-2044>



^{1,2,3,4,5}М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті,



Шымкент қ., Қазақстан



¹aknur.01.07.94@mail.ru

<https://doi.org/10.55956/PHSG2380>

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК КЛАССИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ГЛИНИСТЫХ СЛАНЦЕВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КЛИНКЕРОВ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

Аннотация. Изучена возможность получения цементного клинкера с использованием малоэнергоемких, ресурсосберегающих технологий. Проанализирован состав отходов промышленности для малоэнергоемкого получения портландцементного клинкера на заводах Южного Казахстана. Показана возможность замены дефицитной железосодержащей корректирующей добавки «клинкером вельцевания цинковых руд». «Клинкер вельцевания» в составе сырьевой шихты выполняет несколько задач: является железистой корректирующей добавкой, работает как минерализатор процессов клинкерообразования, вносит в шихту уголь и позволяет снизить расход природного топлива. Основная идея исследования заключается в исследовании глинистых сланцев и возможности их применения при производстве композиционных цементов и возможности повышения их пуццолановой активности, а также способности снижения выбросов парниковых газов, за счет снижения клинкерной составляющей. Объектом исследования является изучение химико-минералогического состава, физико-технических и технологических свойств, применяемых активных минеральных добавок на свойства композиционных цементов. Полученные термообработанные глинистые сланцы мынаральского месторождения показывают высокую пуццолановую активность, что позволяет применять их в качестве активной минеральной добавки при производстве композиционных портландцементов.

Ключевые слова: отходы промышленности, клинкер вельцевания цинковых руд, расход топлива, композиционный портландцемент, активные минеральные добавки, глинистый сланец, процессы гидратации, прочность при сжатии.



Амиралиев, Б.Б. Исследование и определение активности минеральных добавок классическим методом термообработанных глинистых сланцев с применением клинкеров полученных из отходов производств [Текст] / Б.Б. Амиралиев, А.Е. Куандықова, Б.Т. Таймасов, М.С. Даулетияров, Г.Е. Калымбетов //Механика и технологии / Научный журнал. – 2025. – №2(88). – С.165-180.
<https://doi.org/10.55956/PHSG2380>

Введение. Важнейшими предпосылками к исследованиям являются отсутствие в Республике Казахстан в настоящее время утвержденных стандартов на «зеленые» технологии производства портландцемента, загрязнение окружающей среды вредными выбросами в атмосферу CO_2 , CO , SO_2 и NO_x , производственной пыли, высокие энергозатраты на процессы тонкого измельчения цемента [1,2].

Мировая цементная промышленность произвела примерно от 6% до 7% глобальных выбросов CO_2 и от 5% до 7% выбросов парниковых газов антропогенного происхождения. CO_2 является парниковым газом, и появляется он при декарбонизации карбонатсодержащего сырья (технологические CO_2) и при сгорании топлива (энергетические CO_2).

С 2013 году принята «Концепция по переходу Республики Казахстан к Зеленой экономике, утвержденная Указом Первого Президента. Реализация поставленных стратегических экологических целей нашла отражение в редакции нового Экологического кодекса РК от 2 января 2021 года, ориентированном на применение лучшего опыта стран ОЭСР [3]. Основными нормативными и регулирующими документами для перехода на принципы Наилучших доступных техник (НДТ) являются Справочники по НДТ (СНДТ), и Заключения по НДТ, утверждаемые Правительством РК.

В Республике Казахстан в 2020 году создано НАО «Международный центр зеленых технологий и инвестиционных проектов» в рамках реализации положений Экологического кодекса Республики Казахстан и бюджетной программы 044 «Содействие ускоренному переходу Казахстана к зеленой экономике путем продвижения технологий и лучших практик, развития бизнеса и инвестиций».

Объекты по производству цемента относятся к объектам I категории, деятельность которых оказывает значительное негативное воздействие на окружающую среду и которые обязаны получать комплексные экологические разрешения на осуществление своей деятельности согласно нормам экологического законодательства Республики Казахстан.

Так в соответствии с утвержденным Правительством Республики Казахстан Национальным планом углеродных квот на 2022-2025 годы и экологического кодекса Республики Казахстан от 9 января 2007 года подпункт 7) статья 16 общий объем квот на выбросы парниковых газов по регулируемым сферам деятельности составило 108,8 млн. тонн, [4]. Объем квот, выделенных предприятиям цементной промышленности на 2023-2025 годы, представлены на рисунке 1.

Цементным заводам выделяются значительно большие квоты по сравнению с гипсовыми и силикатными заводами. Это обусловлено тремя причинами: во первых, цементные заводы как правило крупные, выпуск продукции составляет до 1,2 млн тонн в год, во-вторых, при обжиге сырьевой шихты, состоящей из 70-75 % известняка, выделяется значительное количество CO_2 по реакции: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, в третьих, при обжиге цементного клинкера по сухому способу на 1 т клинкера затрачивается 100-120 кг условного топлива и, соответственно, углерод окисляется до двуокиси и выделяется CO_2 [5,6]. Таким образом, экологические проблемы цементного производства приобретают первостепенное значение и решению этих вопросов должно уделяться должное внимание, цементные заводы должны переходить на «зеленые» технологии, не загрязняющие окружающую среду различными вредными выбросами.

Объем квот на выбросы парниковых газов на 2022-2025 годы

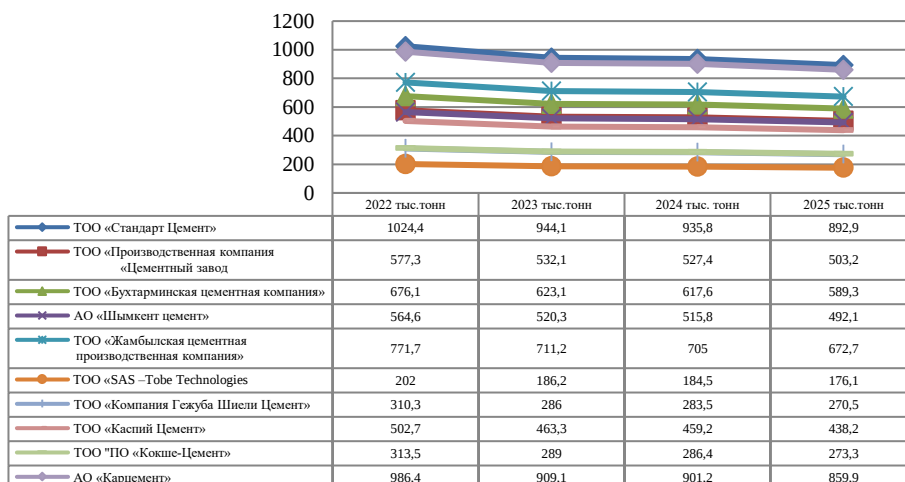


Рис. 1. Снижение количества выбросов парниковых газов для цементного производства РК

Исследованные активные минеральные добавки позволят частично заменить клинкерную составляющую при помоле цемента, что позволит повысить эффективность производства, получать экологически чистую продукцию, уменьшить выбросы дымовых газов в атмосферу, восполнить дефицит строительных материалов в стране, снизить его себестоимость, повысить экспортные возможности Республики [7-11].

Республика Казахстан привержена к реализации положений Парижского соглашения, приняв обязательства по сокращению выбросов парниковых газов безусловно на 15% от уровня 1990 года к 2030 году, а также условно на 25% к 2030 году при значительной поддержке со стороны международных финансовых институтов и доноров (уровень 1990 г. – 370 млн.тонн CO₂, цель к 2030 г – 325 млн.тонн CO₂).

Указом Президента от 2 февраля 2023 года утверждена Стратегия достижения углеродной нейтральности Республики Казахстан до 2060 года. В реализацию мер по декарбонизации с 2013 года работает Национальная Система торговли квотами на выбросы парниковых газов. На сегодняшний день Система охватывает 43% от общего объема национальных выбросов парниковых газов в электроэнергетической, нефтегазовой, горнодобывающей, металлургической, химической, а также обрабатывающей (производство цемента, извести, гипса и кирпича) отраслях. Система включает в себя 212 установок, которые выбрасывают более двадцати тысяч тонн двуокси углерода (CO₂) в год.

Ежегодное распределение квот на выбросы парниковых газов осуществляется в рамках Национального плана углеродных квот на основании верифицированных отчетов предприятий. С момента запуска системы реализованы 4 Национальных плана углеродных квот. В первых двух Национальных планах (2013, 2014-2015) при распределении квот использовался исторический метод распределения, в рамках которого квоты выдавались по фактическим выбросам за предыдущие годы. В настоящее время действует Национальный план углеродных квот на 2022-2025 годы.

Общий объем углеродных квот в Национальном плане составляет 650 млн. тонн (212 установок, общий объем – 650 млн, 2022 – 166 млн., 2023 – 163 млн., 2024 – 162 млн., 2025 – 158 млн., резерв – 2022-23 гг. 11,8 млн., 2024 г – 9,3 млн., 2025 г. – 9,2 млн.). Вместе с тем, предусмотрен резерв Национального плана, который составил 42 млн. тонны CO₂. Данный резерв предназначен для выдачи дополнительных квот, в случае увеличения мощности. В целях выполнения обновленных определяемых на национальном уровне вкладов страны в феврале текущего года были внесены изменения в действующий Национальный план в части пересмотра ставки сокращения с ежегодного 1,5% на 2,25% в 2024 году и 2,26% в 2025 году.

Как известно, в Европейском союзе с 2023 года запущен механизм отчетности всех предприятий по выбросам парниковых газов в рамках введенного Пограничного углеродного налога [12]. Одним из направлений решения вопросов энергосбережения и экологии в производстве цемента является замена части клинкера с высокой себестоимостью натуральными или искусственными, т.е. природными или техногенными добавками. Добавки доступны не во всех регионах, где расположены цементные заводы. Наиболее доступными являются пуццоланы, доменные, фосфорные шлаки, золы и др. Поэтому один из способов замены клинкера добавками это увеличить ассортимент и количество активных минеральных добавок. Для этого используются сырьевые материалы с повышенной активностью.

Bashmakov I.A. в своей работе рассматривает перспективы декорбанизации технологических процессов и продукции цементной промышленности. Проанализированы удельные выбросы парниковых газов при производстве цемента в различных странах. Авторы показывают результаты бенчмаркинга, формируют систему координат для обоснования целей и задач совершенствования систем экологического и энергетического менеджмента в производствах, для предприятий претендующих на льготное кредитование или меры государственной поддержки [13].

Potapova E.N. и др. в своей работе представили основные технологические, технические и организационно-управленческие решения, направленные на сокращение углеродоемкости производства цемента. Рассмотрены особенности формирования промышленных экосистем, позволяющих решать сложные межотраслевые задачи развития промышленности [14].

Rocha J.H.A. и др. исследовали возможность использования устойчивых альтернатив, таких как энергоэффективность, устойчивое топливо, улавливание и использование CO₂, эффективность использования цемента и замена клинкера минеральными добавками или дополнительными материалами [15].

Lochana Poudyal предлагают комплексный подход по улучшению экологической обстановки в промышленных, таких как: улавливание и хранение углерода, использование дополнительных цементных материалов, в качестве частичной замены цемента и использование нанотехнологий [16].

Одними из таких добавок являются глины, в том числе и глинистые сланцы, которые широко распространены на территории Республики. Эти сырьевые материалы являются распространенными, дешевыми и доступными для производства композиционных цементов. Термообработанный мелкозернистый глинистый сланец достаточно эффективен и используется в качестве активной минеральной добавки на некоторых зарубежных заводах. Это актуальная активная минеральная добавка АМД в производстве цемента.

АМД повышают прочность портландцемента, оптимально влияют на процессы помола клинкеров и формированию внутрикristаллических связей при гидратации цементного теста.

Целью работы является разработка составов и технологии получения композиционных и пуццолановых цементов с использованием глинистого сланца Джамбульской области с целью снижения вредных выбросов в атмосферу и уменьшения углеродного следа цементного производства.

Предметом исследования является изучение экологических проблем цементной индустрии, разработка составов цементов с максимальным вводом минеральных добавок и промышленных отходов взамен клинкера, снижение доли клинкера и уменьшение за счет этого выхода CO_2 и других вредных выбросов при получении цементов, расчет снижения выбросов парниковых газов при производстве предлагаемых составов композиционных цементов, строительно-технические свойства, процессы гидратации и твердения композиционных цементов.

Условия и методы исследования. Глинистые сланцы – это породы метаморфического происхождения. Строение – сланцевое. Состоит из частиц очень мелких глинистых минералов, примесей кварца. Цвет – светло-зеленый серый с вкраплениями коричневого цвета. Отличительные признаки – легкое разделение на длинные отдельные колонны и плитки при механическом воздействии ударом. Вода при прикосновении придает характерный жерловой или глинистый запах.

Происхождение – уплотненные тонкие сланцевые породы, образованные в результате процесса динамометаморфизма из скоплений глинистых пород. Текстура – сланцевая с параллельным расположением раковин и вышитых минералов. Динамометаморфизм происходит под воздействием высокого давления. Породы кристаллизуются частично или полностью с изменением минерального состава и без изменений. В слабо метаморфизованных породах обнаруживаются скрытые кристаллические или переходные структуры, в том числе и реликтовые, подвергающиеся метаморфизму.

Исследование глинистых сланцев в качестве минеральной добавки проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ 25094-2015 и ГОСТ 5382-2019 [16,17]. Из образцов были отобраны усредненные пробы путем четвертования. Глинистые сланцы изучались с помощью РФА, ДТА и и др.

По ГОСТ 31108-2020 [18] предусматривается выпуск портландцементов с минеральными добавками типа ЦЕМ II с добавками пуццоланы, глиежа, золы-уноса, обожженного сланца или известняка в количестве 6-20 % и 21-35 %. Ввод различных добавок, замещающих клинкер, предусмотрен и в композиционном цементе типа ЦЕМ V.

Пуццолановые добавки состоят из аморфного кремнезема. В виде примеси в них обычно присутствуют глины, мел, глауконит и другие. Цвет пород от светло-серого до темно-серого, почти черного.

Мынаральское месторождение сланцев (далее ММС) расположено в Республики Казахстан, Жамбылская область, Мойнкумский район, Мынаральский с.о., с. Мынарал, в 3,5 км от предприятия ТОО «Жамбылская цементная производственная компания». Разведанных запасов этих полезных ископаемых, по утверждению геологов, достаточно на 120 лет, и геологоразведка продолжается.

Результаты исследований и их обсуждение. По термограмме ММС можно выделить 3 кривые. Это термогравиметрическая, дифференциально-

термическая и дифференциально-термическая гравиметрическая кривые (рис. 2):

1) термогравиметрический анализ ММС (выделен зеленым цветом) показывает: в интервале температур 80-170°C происходит потеря массы в количестве 0,27%, физически связанная вода удаляется из минералов бейделлита, галлуазита, монтмориллонита и диккита. Между температурами 530-568°C происходит потеря 1,66% физико-химически связанной воды, оставшейся от этих же минералов. В зоне температур 700-760°C происходит обезвоживание химически связанной кристаллической воды из минералов гидроалюмосиликата, каолинита, галлуазита и донбассита в количестве 1,78%.

2) направленные вверх вершины кривых дифференциальной термической гравиметрии (кривые отмечены красным) указывают на интенсивность процесса потери массы. В температурной зоне 130°C происходит процесс потери влаги, который при 570°C приобретает наиболее интенсивный характер. Третий пик при температуре 710-730°C указывает на начало декарбонизации карбоната кальция, присутствующего в форме минерала кальцита.

3) дифференциально-термический анализ сообщает о потере влаги при 530-568°C, а при 780°C – о декарбонизации карбоната кальция, сопровождающейся эндотермической реакцией. Также встречаются кривые, указывающие на то что, выделяются газы S, N₂, CO₂ [20-22].

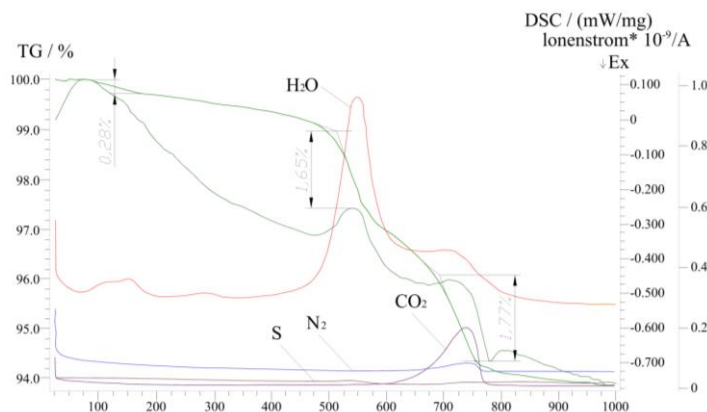


Рис. 2. Термограмма ММС

На начальной стадии экспериментальной части исследованы основные физико-химические изменения при обжиге ММС при температурах 700-900°C. Для этой цели ММС, будучи породой в виде крупных кусков размером 200 мм, предварительно подвергались дроблению в металлической ступке, а затем дроблению и истиранию на дисковом истерателе до размера частиц 2-5 мм. Затем материал высушили в электрическом лабораторном сушильном шкафу СНОЛ-3,5/3м при температуре 90°C в течении 1 часа.

ММС согласно программы исследований обжигались в электрической печи SNOL 7,2/1100 при температурах 700-900°C. Изотермическая выдержка при этих температурах составила 20 минут.

Был выполнен рентгенографический анализ обожженного ММС (рис. 3). С помощью рентгенографического анализа были изучены основные физико-химические изменения при обжиге ММС.

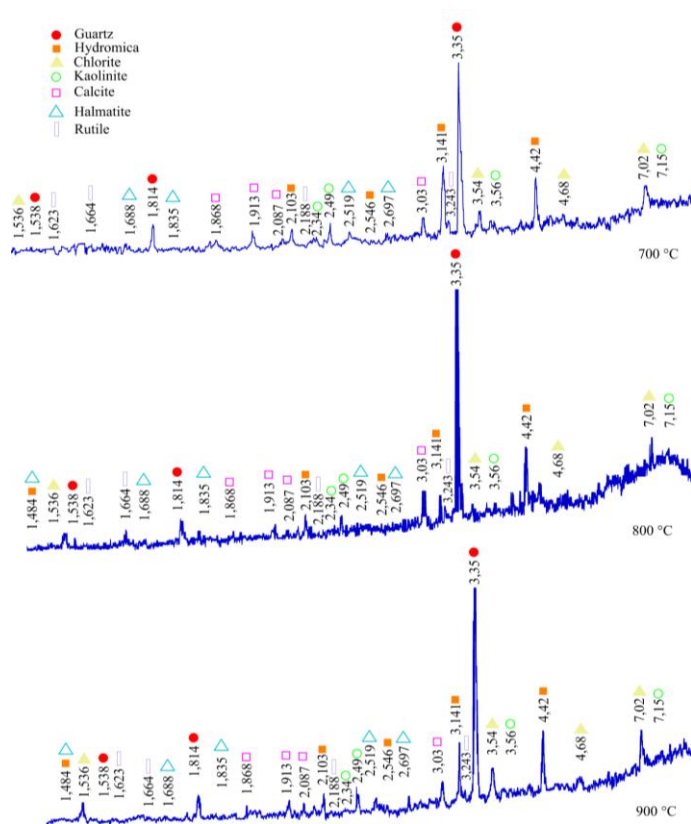


Рис. 3. РФА ММС при температурах 700-900°C

Исследование активности ММС проводили классическим методом поглощения извести из известкового раствора. Установление пуццолановой активности алюмосиликатных пород различных месторождений проводили по стандартной методике: 1 г добавки (навеску добавки измельчали в агатовой ступке до прохождения через сито № 008) переносили в градуированный цилиндр емкостью 100 см³, в который затем добавляли 100 мл насыщенного раствора извести (с концентрацией СаО 1,05-1,15 г/л) и содержимое энергично взбалтывали. Через 2 сут из цилиндра для титрования отбирали 50 мл раствора и титровали 0,05 н. НСl с индикатором метилоранж (2-3 капли). Титрование проводили каждые 2-3 дня. После титрования в цилиндр добавляли раствор извести (50 мл). Активность минеральных добавок определяли количеством Са(ОН)₂, которое поглощает 1г добавки за 30 сут. и более. На рисунке 4 показана зависимость пуццолановой активности ММС.

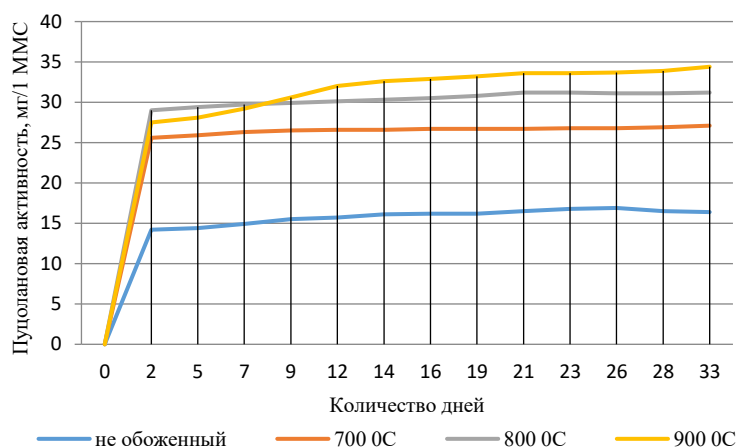


Рис. 4. Зависимость пуццолановой активности ММС

Анализ полученных данных показал, что параметры обжига, по разному влияют на свойства добавок, что обусловлено их химическим и минералогическим составом. Так как при температуре обжига ММС 900°С получена добавка с максимальной пуццолановой активностью, это соответствует глиежам [19-23].

Для исследования физико механических свойств получаемых цементов проводили совместный помол клинкера (Минералогический состав, масс. %: C_3S – 53,43; C_2S – 22,67; C_3A – 1,57; C_4AF – 21,44. Химико-минералогический состав клинкеров на основе трехкомпонентных сырьевых смесей, проба №1), природного гипса (CaO – 33,09%; SO_3 – 48,68%; H_2O – 18,23%; месторождение Джамбыл) с добавками обожженных ММС при температурах 700-900°С. Состав исследуемых композиционных цементов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав исследуемых композиционных цементов

Шифр состава	Содержание компонентов, масс. %				
	Клинкер	Гипс	ММС 700°С	ММС 800°С	ММС 900°С
Контрольная	95	5	-	-	-
1	90	5	5	5	5
2	85	5	10	10	10
3	80	5	15	15	15
4	75	5	20	20	20
5	70	5	25	25	25
6	65	5	30	30	30

Для получения клинкеров, а также с целью утилизации отходов и дополнительного снижения выбросов CO_2 в атмосферу, были выбраны сырьевые материалы: лесс; отходы известняка; Ачисайский клинкер, где были определены химический состав сырьевой смеси, химический и минералогический состав клинкера и удельный расход сырья на 1 т клинкера.

Расчеты показали, что в трехкомпонентных шихтах содержание ачисайского клинкера составляет 15,2-5,5 %. Такое большое содержание в шихте ачисайского клинкера, прошедшего термическую обработку в предыдущем процессе приводит к значительному снижению удельного

расхода сырья для получения 1 т клинкера. Для сырьевых смесей № 1-3 эта величина составляет 1,384-1,389 т/т клинкера, что меньше, чем в традиционных сырьевых шихтах на 110-130 кг. Это приведет к значительному снижению расхода тепла на нагрев сырьевых материалов до температуры спекания (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав трехкомпонентных сырьевых смесей и удельный расход сырья (Отход известняка Састобе + Лесс + Ачисайский клинкер)

№ смеси	Состав сырьевой смеси, мас. %			Удельный расход сырья, т/т клинкера			КН	Модули	
	Отход известняка Састобе	Лесс	Ачисайский клинкер	Отход известняка Састобе	Лесс	Ачисайский клинкер		п	р
1	77,91	6,74	15,50	1,077	0,093	0,214	0,88	2,0	0,56
2	78,34	6,32	15,35	1,087	0,087	0,212	0,90	2,0	0,55
3	78,89	5,91	15,20	1,096	0,082	0,211	0,92	2,0	0,55
Химический состав сырьевой смеси, масс. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Прочие	ппп	
	15,89	2,84	5,10	45,64	1,22	0,23	1,55	27,66	
	15,68	2,80	5,04	45,89	1,21	0,23	1,52	27,78	
	15,47	2,75	4,99	46,14	1,19	0,22	1,49	27,90	

Расчеты показали, что на основе отхода известняка, лесса и ачисайского клинкера можно получить алитовые клинкера с низким содержанием трехкальциевого алюмината. Содержание алита зависит от величины коэффициента насыщения и составляет от 53% до 69% (табл. 3).

Такие клинкера с очень низким содержанием трехкальциевого алюмината и клинкера, где отсутствует минерал C₃A будут особо сульфатостойкими и позволят получать специальные особо сульфатостойкие портландцементы, устойчивые в агрессивных средах.

Таблица 3

Химико-минералогический состав клинкеров на основе трехкомпонентных сырьевых смесей (Отход известняка Састобе+ Лесс+Ачисайский клинкер)

№ смеси	Химический состав клинкера, масс. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	прочие
1	21,97	3,93	7,05	63,09	1,69	0,32	1,95
2	21,71	3,87	5,04	45,89	1,21	0,23	1,91
3	21,45	3,80	5,95	65,41	1,49	0,26	1,63
КН	Модули		Минералогический состав, масс. %				
	п	р	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
0,88	2,0	0,56	53,43	22,67	-1,57	21,44	
0,90	2,0	0,77	57,75	18,67	-1,61	21,23	
0,95	2,2	0,64	69,29	9,22	-0,66	18,10	

Физико-механические испытания проводили согласно ГОСТ 310.1-310.4 86 «Цементы. Методы испытания» и ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка». Кроме того, для получения предварительных сравнительных данных по качеству цементов использовали малые образцы в виде кубов 2×2×2 см и балочек 1×1×3 см.

Физико-механические показатели цемента, по показателю прочность на сжатие и изгиб определяют по ГОСТ 30744, на образцах призмах размерами 40×40×160 мм. Показатель предела прочности на сжатие без добавок (контрольная) за 28 суток составило 49 МПа. Максимальные показатели предела прочности на сжатие у состава с 15% добавками ММС – 51 МПа. На рисунке 5 показан график изменения предела прочности цементных камней при сжатии в течение 28 суток.

Эффективность химических добавок определяют по показателю их действия на тот или иной показатель свойства строительного раствора, согласно ГОСТ 30459.

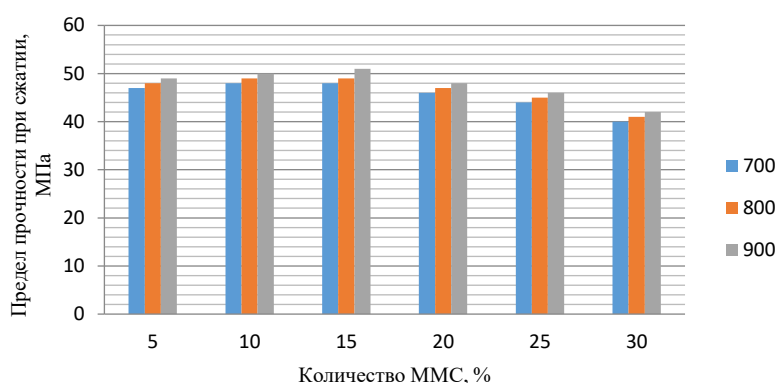


Рис. 5. График изменения предела прочности цементных камней при сжатии в течение 28 суток в зависимости от количества обожженной ММС

Сроки схватывания цементного раствора определялась с помощью прибора Вика. Показатель того, что игла устройства Вика для определения сроков схватывания не достигла дна после погружения в тесто и находилась в пределах 1-2 мм, это показатель начала сроков схватывания. Для определения сроков окончания. Падение иглы устройства Вика на поверхность затвердевшего цементного теста составляет 0,5 мм.

Для цементного раствора сроки схватывания без добавок составило начало – 155 мин., конец 245 мин., для ММС обожженные при температуре 700°C с добавками от 5 до 15% увеличилось на 15 минут, а с добавками от 20 до 30% увеличение наблюдалось до 30 мин. от контрольного образца.

Нами разработано несколько вариантов технологических схем утилизации отходов применительно к заводам, работающим мокрым и сухим способами. Для ТОО «Sastobe Technologies» разработана схема с использованием в качестве карбонатного компонента отходов дробления известняка, в качестве алюмосиликатного компонента – отходов угледобычи с шахт Ленгера, а в качестве корректирующей добавки – гранулированных свинцовых шлаков Шымкентского свинцового завода (рис. 6). Электротермофосфорный шлак вводится в количестве 10-15% как дополнительная подача в печь с холодного конца печи и как активная минеральная добавка при помоле портландцемента с минеральной добавкой и шлакового портландцемента. Фосфорные и свинцовые шлаки оказывают минерализующее действие на процесс обжига клинкера, снижают температуру спекания и уменьшают расход форсуночного топлива, повышают производительность печи.

Для получения портландцемента готовый клинкер, гипс или фосфогипс измельчают на 3-5%, активная минеральная добавка (ММС) 10-15% для композиционного цемента, 21-40% для получения ШПЦ. Отходы угледобычи в количестве 1-2 % могут подаваться в цементную мельницу для измельчения в качестве интенсификатора помола.

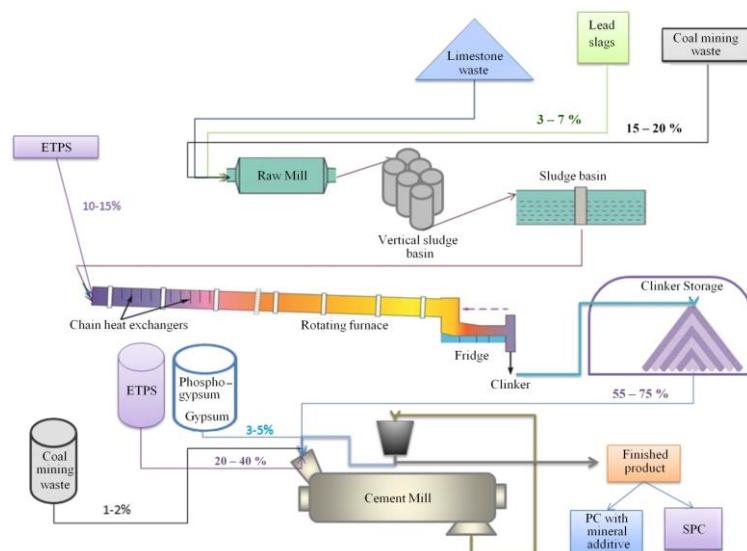


Рис. 6. Технологическая схема энергоресурсосберегающей технологии производства композиционного цемента с полной заменой карьерного сырья на промышленные отходы

Заключение. Поскольку цементная промышленность является многотоннажной, существуют возможности для утилизации больших объемов различных промышленных отходов. При этом одновременно решаются несколько задач:

- утилизация отходов, снижение нагрузки на окружающую среду;
- снижение загрязнения окружающей среды;
- интенсификация технологии производства портландцемента;
- снижение доли клинкера в портландцементе и снижение себестоимости продукции;
- снижение расхода топлива, уменьшение выбросов CO₂, улучшение производительности печей и др.

Использование обожженных ММС в качестве активной минеральной добавки к цементам позволяет впервые очередь с экономить клинкер, тем самым снижая себестоимость цемента.

В обожженных ММС содержится активное количество кремнезема и глинозема, которые при реагировании с цементными минералами образуют прочные и стойкие гидросиликаты кальция, которые повышают водостойкость цементного камня и повышают прочность цементного камня в длительных сроках твердения.

Обожженные ММС улучшают процессы гидратации и твердения, повышают прочность цементного камня. Композиционный цемент с 10-15% добавками обожженных глинистых сланцев дают возможность получать экологический чистый и высококачественный цемент.

Использование полученных клинкеров из отходов производств при получении композиционных цементов совместно с ММС, позволяет значительно снизить выбросы углекислого газа в атмосферу.

Список литературы

1. Scrivener K.L., John W.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for the low CO₂ cement-based materials industry // *Cement and Concrete Research*. – 2018. – Vol. 114. – P. 2-26.
2. Taimasov B.T., Sarsenbayev B.K., Khydyakova T.M., Kolesnikov A.S., Zhanikulov N.N. Development and Testing of Low-Energy-Intensive Technology of Receiving Sulphate-Resistant and Road Portlandcement // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2017. – P. 347-355.
3. [?] Экологическое нормирование предприятий: наилучшие доступные технологии, повышение энергоэффективности и выбросы парниковых газов. Международный опыт и российские подходы [Текст]. – М. : Инфотропик Медиа, 2017. – 104 с.
4. Доклад Министра экологии и природных ресурсов РК на круглый стол по теме «Система торговли выбросами Республики Казахстан и перспективы ее развития». – 28 марта 2024 года. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ecfs.msu.ru/news/sistema-torgovli-vyibrosami-rk>.
5. Захаров, С.А. Высокоэффективный метакраолин – современный минеральный модификатор цементных систем [Текст] / С.А. Захаров, В.С. Калачик // *Строительные материалы*. – 2007. – № 5. – С. 56-57.
6. Корнеев, В.И. Перспективы развития общестроительных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности [Текст] / В.И. Корнеев, Брыков А.С. // *Цемент и его применение*. – 2010. – № 2. – С. 51-55.
7. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillame D. Clay content of argillites influence on cement based mortars // *Applied Clay Science*. – 2009. – No. 3-4. – P. 322-330.
8. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – No. 1. – P. 113-122.
9. Castello L.R., Hernandez H.J.F., Scrivener A.M. Evolution of calcinated clay soils as supplementary cementitious materials // *Proc. XII Intern. Congr. of the Chemistry of Cement*. – Madrid : Instituto de Ciencias de la Construction «Eduardo Torroja», 2011. – P. 117.
10. Amiraliyev B. The use of clay shales as active mineral additives for the production of composite cements // *Journal of Composite Science*. – 2025.
11. Рахимов, Р.З. Свойства цементного камня с добавками глиниста [Текст] / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова, А.Р. Гайфуллин // *Строительные материалы*. – 2015. – № 5. – С. 24-26.
12. Bashmakov I.A., Potapova E.N., Borisov K.B., Lebedev O.V., Guseva T.V. Cement Sector Decarbonization and Development of Environmental and Energy Management Systems // *Construction Materials*. – 2023. – No. 9. – С. 4-12.
13. Potapova E.N., Guseva T.V., Tolstykh T.O., Bubnov A.G. Technological, technical, organizational and managerial solutions for the sustainable development and decarbonization of cement sector // *Technique and Technology of Silicates*. – 2023. – Vol. 30, No. 2. – P. 104-115.
14. Rocha H.A., Toledo Filho R.D., Cayo-Chileno N.G. Sustainable alternatives to CO₂ reduction in the cement industry: A short review // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 57, Part 2. – P. 436-439.
15. Poudyal L., Adhikari K. Environmental sustainability in cement industry: An integrated approach for green and economical cement production // *Resources, Environment and Sustainability*. – 2021. – Vol. 4. – P. 100024.

16. ГОСТ 25094-2015. Добавки активные минеральные для цементов. Метод определения активности [Текст]. – Введ. 01.06.2016. – М. : Стандартинформ, 2016. – 7 с.
17. ГОСТ 5382-2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа [Текст]. – Введ. 01.06.2020. – М. : Стандартинформ, 2019. – 30 с.
18. ГОСТ 31108-2020. Цементы общестроительные. Технические условия [Текст]. – Введ. 01.03.2021. – М. : Стандартинформ, 2020. – 28 с.
19. Чигаркина О. «Зеленая экономика» как приоритет развития современного Казахстана [Текст] / О. Чигаркина, Е. Богданова // Промышленность Казахстана. – 2015. – № 3 (90). – С. 34-37.
20. Рахимов, Р.З. Влияние добавки прокаленной и молотой полиминеральной глины на прочность цементного камня [Текст] / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова, А.Р. Гайфуллин // Цемент и его применение. – 2015. – № 2. – С. 141-144.
21. Рахимов, Р.З. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего и будущего [Текст] / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова // Строительные материалы. – 2013. – № 1. – С. 124-128.
22. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов [Текст] / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 268-272 с.
23. Kuandykova A.E., Taimasov B.T., Potapova E.N., Sarsenbayev B.K., Begentayev M.M., Kuldeyev E., Dauletiyarov M.S., Zhanikulov N.N., Amiraliyev B.B., Abdullin A.A. Production of Composite Cement Clinker Based on Industrial Waste // Journal of Composite Science. – 2024. – Vol. 8. – No. 7. – P. 257.

Материал поступил в редакцию 23.04.25, принят 26.06.25.

**Б.Б. Амиралиев¹, А.Е. Қуандықова¹, Б.Т. Таймасов¹,
М.С. Даулетияров¹, Г.Е. Калымбетов¹**

¹*М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент қ., Қазақстан*

**ӨНДІРІС ҚАЛДЫҚТАРЫНАН АЛЫНҒАН КЛИНКЕРЛЕРДІ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП
ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕЛГЕН САЗДЫ ТАҚТАТАСТАРДЫҢ КЛАССИКАЛЫҚ ӘДІСІМЕН
МИНЕРАЛДЫ ҚОСПАЛАРДЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ АНЫҚТАУ**

Аңдатпа. Энергиясы аз, ресурс үнемдейтін технологияларды қолдану арқылы цемент клинкерін алу мүмкіндігі зерттелді. Оңтүстік Қазақстандағы зауыттардағы портландцемент клинкерін аз энергия өндіруге арналған өндірістік қалдықтардың құрамына талдау жасалды. Құрамында темірі бар тапшы түзетуші қоспаны «Ащісай клинкерімен» ауыстыру мүмкіндігі көрсетілген. Шикізат партиясындағы «Ащісай клинкері» бірнеше міндеттерді орындайды: бұл темір түзетуші қоспа, клинкер түзілу процестерінің минерализаторы ретінде жұмыс істейді, партияға көмірді енгізеді және табиғи отын шығынын азайтуға мүмкіндік береді. Зерттеудің негізгі идеясы сазды тақтатастарды және оларды композиттік цементтер өндірісінде пайдалану мүмкіндігін және олардың пуццоландық белсенділігін арттыру мүмкіндігін, сонымен қатар клинкер құрамдас бөлігін азайту арқылы парниктік газдар шығарындыларын азайту мүмкіндігін зерттеу болып табылады. Зерттеу объектісі композиттік цементтердің қасиеттеріне қолданылатын белсенді минералды қоспалардың химиялық және минералогиялық құрамын, физикалық, техникалық және технологиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Мыңарал кен орнынан алынған термиялық өндеуден өткен сазды тақтатастардың пуццоландық белсенділігі жоғары, бұл оларды композиттік портландцементтерді өндіруде белсенді минералды қоспа ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: өнеркәсіп қалдықтары, Ащісай клинкері, отын шығыны, композиттік портландцемент, белсенді минералды қоспалар, сазды тақтатас, гидратация процестері, қысу беріктігі.

**B.B. Amiraliyev¹, A.E. Kuandykova¹, B.T. Taimasov¹,
M.S. Dauletiyarov¹, G.E. Kalymbetov¹**

¹*M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan*

**RESEARCH AND DETERMINATION OF ACTIVITY OF MINERAL ADDITIVES BY THE
CLASSICAL METHOD OF HEAT-TREATED CLAY SHALE WITH THE USE OF CLINKERS
OBTAINED FROM INDUSTRIAL WASTES**

Abstract. The possibility of obtaining cement clinker using low-energy, resource-saving technologies has been studied. The composition of industrial waste for the low-energy production of portland cement clinker at factories in South Kazakhstan was analyzed. The possibility of replacing the deficient iron-containing corrective additive with “clinker of zinc ores” is shown. “Clinker of zinc ores” performs several tasks as part of the raw charge: it is an iron correcting additive, it works as a mineralizer for clinker formation processes, it introduces coal into the charge and allows to reduce the consumption of natural fuel. The main idea of the study is the study of clay shales and the possibility of their application in the production of composite cements and the possibility of increasing their pozzolanic activity, as well as the ability to reduce greenhouse gas emissions by reducing the clinker component. The object of research is the study of chemical and mineralogical composition, physical-technical and technological properties, applied active mineral additives and the properties of composite cements. The received heat-treated clay shales of the mineral deposit show high pozzolanic activity, which allows them to be used as an active mineral additive in the production of composite portland cements.

Keywords: industrial waste, zinc ore roasting clinker, fuel consumption, composite portland cement, active mineral additives, clay shale, hydration process, compressive strength.

References

1. Scrivener K.L., John W.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for the low CO₂ cement-based materials industry // *Cement and Concrete Research*. – 2018. – Vol. 114. – P. 2-26.
2. Taimasov B.T., Sarsenbayev B.K., Khydyakova T.M., Kolesnikov A.S., Zhanikulov N.N. Development and Testing of Low-Energy-Intensive Technology of Receiving Sulphate-Resistant and Road Portlandcement // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2017. – P. 347-355.
3. *Ekologicheskoe normirovanie predpriyatii: nailuchshie dostupnye tekhnologii, povyshenie energoeffektivnosti i vybrosy parnikovykh gazov. Mezhdunarodnyi opyt i rossiiskie podkhody* [Environmental regulation of enterprises: best available technologies, energy efficiency improvement and greenhouse gas emissions. International experience and Russian approaches]. – Moscow: Infotropik Media, 2017. 104 p. [in Russian].
4. Report of the Minister of Ecology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan at the round table on the topic “Emissions trading system of the Republic of Kazakhstan and prospects for its development”, 28 March 2024. – [Electronic resource]. – Access mode: <https://ecfs.msu.ru/news/sistema-torgovli-vyibrosami-rk>. [in Russian].
5. Zakharov S.A., Kalachik V.S. Vysokoeffektivnyi metakaolin – sovremennyyi mineralnyi modifikator tsementnykh sistem [High-performance metakaolin – a

- modern mineral modifier for cement systems]. – Construction Materials. – 2007. – No. 5. – P. 56-57. [in Russian].
6. Korneev V.I., Brykov A.S. Perspektivy razvitiya obshchestroitel'nykh vyazhushchikh veshchestv. Geopolimery i ikh otlichitel'nye osobennosti [Prospects for the development of general construction binders. Geopolymers and their distinctive features]. – Cement and Its Applications. – 2010. – No. 2. – P. 51-55. [in Russian].
 7. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D. Clay content of argillites influence on cement based mortars // Applied Clay Science. – 2009. – No. 3-4. – P. 322-330.
 8. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite // Cement and Concrete Research. – 2001. – No. 1. – P. 113-122.
 9. Castello L.R., Hernandez H.J.F., Scrivener A.M. Evolution of calcinated clay soils as supplementary cementitious materials // Proc. XII Intern. Congr. of the Chemistry of Cement. – Madrid : Instituto de Ciencias de la Construction «Eduardo Torroja», 2011. – P. 117.
 10. Amiraliyev B. The use of clay shales as active mineral additives for the production of composite cements // Journal of Composite Science. – 2025.
 11. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R. Svoistva tsementnogo kamnya s dobavkami glinita [Properties of cement stone with glinite additives]. – Construction Materials. – 2015. – No. 5. – P. 24-26. [in Russian].
 12. Bashmakov I.A., Potapova E.N., Borisov K.B., Lebedev O.V., Guseva T.V. Cement Sector Decarbonization and Development of Environmental and Energy Management Systems // Construction Materials. – 2023. – No. 9. – C. 4-12.
 13. Potapova E.N., Guseva T.V., Tolstykh T.O., Bubnov A.G. Technological, technical, organizational and managerial solutions for the sustainable development and decarbonization of cement sector // Technique and Technology of Silicates. – 2023. – Vol. 30, No. 2. – P. 104-115.
 14. Rocha H.A., Toledo Filho R.D., Cayo-Chileno N.G. Sustainable alternatives to CO₂ reduction in the cement industry: A short review // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 57, Part 2. – P. 436-439.
 15. Poudyal L., Adhikari K. Environmental sustainability in cement industry: An integrated approach for green and economical cement production // Resources, Environment and Sustainability. – 2021. – Vol. 4. – P. 100024.
 16. GOST 25094–2015. Dobavki aktivnye mineral'nye dlya tsementov. Metod opredeleniya aktivnosti [Active mineral additives for cements. Method for determining activity]. – Introduced 01.06.2016. – Moscow: Standartinform, 2016. 7 p. [in Russian].
 17. GOST 5382–2019. Tsementy i materialy tsementnogo proizvodstva. Metody khimicheskogo analiza [Cements and materials for cement production. Methods of chemical analysis]. – Introduced 01.06.2020. – Moscow: Standartinform, 2019. 30 p. [in Russian].
 18. GOST 31108–2020. Tsementy obshchestroitel'nye. Tekhnicheskie usloviya [Common construction cements. Technical specifications]. – Introduced 01.03.2021. – Moscow: Standartinform, 2020. 28 p. [in Russian].
 19. Chigarkina O., Bogdanova E. “Zelenaya ekonomika” kak prioritet razvitiya sovremennogo Kazakhstana [Green economy as a priority for modern Kazakhstan development]. – Industry of Kazakhstan. – 2015. – No. 3 (90). – P. 34-37. [in Russian].
 20. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R. Vliyanie dobavki prokalennoy i molotoy polimineral'noy gliny na prochnost' tsementnogo kamnya [Effect of calcined and ground polimineral clay additives on the strength of cement stone]. – Cement and Its Applications. – 2015. – No. 2. – P. 141-144. [in Russian].

21. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Stroitel'stvo i mineral'nye vyazhushchie proshlogo, nastoyashchego i budushchego [Construction and mineral binders of the past, present and future]. – Construction Materials. – 2013. – No. 1. – P. 124-128. [in Russian].
22. Butt Yu.M., Timashev V.V. Praktikum po khimicheskoi tekhnologii vyazhushchikh materialov [Workshop on the chemical technology of binders]. – Moscow: Vysshaya shkola [High school], 1973. – 268-272 p. [in Russian].
23. Kuandykova A.E., Taimasov B.T., Potapova E.N., Sarsenbayev B.K., Begentayev M.M., Kuldeyev E., Dauletiyarov M.S., Zhanikulov N.N., Amiraliyev B.B., Abdullin A.A. Production of Composite Cement Clinker Based on Industrial Waste // Journal of Composite Science. – 2024. – Vol. 8. – No. 7. – P. 257.