

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



Институт ИДО
Специальность Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Кафедра Технологии силикатов и наноматериалов

ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

Тема работы
Получение портландцементного клинкера с использованием нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента

УДК 666.9

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
3- 5301	Жарикова Ирина Александровна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Лотов Василий Агафонович	Д.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Антоневич Ольга Алексеевна	К.б.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Погребенков Валерий Матвеевич	Д.Т.Н.		

Томск – 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт дистанционного образования

Специальность: Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Кафедра: Технологии силикатов и наноматериалов

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Дипломной работы
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
3-5301	Жарикова Ирина Александровна

Тема работы:

Получение портландцементного клинкера с использованием нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исходное сырье: известняк, глина, нефелиновый шлам Требование по R_2O не более 1,2% по клинкеру (ГОСТ 10178) Требование к продукту – цемент общестроительного назначения марки 400 и 500
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Физико-химические исследования материалов: - Известняки Мазульского месторождения; - Красная и пестрая глины; - Нефелиновые шламы с различным содержанием щелочных оксидов; - Кварциты Антоновского рудника. 2. Изучение реакционной способности сырья, подбор оптимального вещественного состава сырьевой смеси и минералогического состава

	клинкера с целью получения цемента общестроительно назначения марок 400 и 500. 3. Исследование влияния вещественного и зернового составов сырьевой смеси, а также добавки фторсодержащего минерализатора на ее реакционную способность.
Перечень графического материала	1. Принципиальная технологическая схема производства цемента 2. Техничко-экономические показатели 3. Графики безубыточности
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Татьяна Гавриловна
Социальная ответственность	Антоневич Ольга Алексеевна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Лотов Василий Агафонович	Доктор технических наук, Профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
3 -5301	Жарикова Ирина Александровна		

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт дистанционного образования

Специальность: Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Уровень образования Высшее

Кафедра: Технологии силикатов и наноматериалов

Период выполнения (осенний / весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

Дипломная работа
(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной
работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Лотов Василий Агафонович	Доктор технических наук, Профессор		

СОГЛАСОВАНО:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой	Погребенков Валерий Матвеевич	Доктор технических наук, Профессор		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 122 с., 10 рисунков, 33 таблицы, 51 источник.

Ключевые слова: нефелиновый шлам, кварциты, расчет сырьевой смеси, реакционная способность.

Объект исследования – процесс производства цемента общестроительного назначения с использованием нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента.

Цель работы – подбор и расчет сырьевой смеси, удовлетворяющей требованиям ГОСТа, с использованием нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента.

В процессе исследования проводились:

- физико-химические исследования материалов (известняк, глина, нефелиновый шлам, кварциты) с определением химического состава, наличия микропримесей, фазового состава с использованием дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа.
- исследование влияния вещественного и зернового составов сырьевой смеси, а также добавки фторсодержащего минерализатора на ее реакционную способность.

В результате исследования изучена реакционную способность сырья, подобран оптимальный вещественный состав сырьевой смеси и минералогический состав клинкера с целью получения цемента общестроительного назначения марок 400 и 500. При этом цементы по химическому составу и физико-механическим показателям удовлетворяют всем требованиям ГОСТ 10178-85 и содержат не более 1,20% щелочных оксидов.

Оглавление

Введение.....	7
1. Аналитический обзор	9
2. Объект и методы исследования.....	11
2.1. Общая характеристика предприятия и выпускаемой продукции....	11
2.2. Техничко-экономическое обоснование использования нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента	14
2.3. Краткая геологическая характеристика сырья	16
2.4. Физико-химические исследования сырьевых материалов.....	19
2.4.1. Известняк.....	19
2.4.2. Глины - красная и пестрая	24
2.4.3. Нефелиновые шламы ОАО АГК и их отмывка.....	26
2.4.4. Кварциты Антоновского рудника.....	31
2.4.5. Выводы	31
3. Теоретически анализ и экспериментальная часть	33
3.1. Расчеты сырьевых смесей и исследование реакционной способности сырья	33
3.1.1. Расчеты сырьевых смесей.....	33
3.1.2. Изучение реакционной способности сырьевых смесей	54
3.2. Исследование влияния различных технологических приемов на возгонку щелочных оксидов	61
3.3. Исследование возможности получения клинкеров на основе высокощелочного нефелинового шлама ОАО «АГК»	64
3.3.1. Исследование возможности получения клинкеров на основе 3-х компонентных сырьевых смесей.	65
3.3.2. Получение клинкеров на основе 4-х компонентных сырьевых смесей.	70
3.4. Получение портландцемента с минеральными добавками.....	73
Заключение	80

Введение

Цементная промышленность России является базовой отраслью строительного комплекса, от которого зависит состояние и развитие экономики страны в целом. Развитие мировой промышленности, перерабатывающей минеральное сырье, показывает, что суммарный объем продукции, выпускаемой на мировой рынок, систематически увеличивается.

Хотя общие запасы минерального сырья неисчерпаемы, все же месторождения с высоким содержанием полезного ископаемого истощаются и будут встречаться все реже. В последнее время все чаще встречаются производства с относительно малыми запасами высококачественного сырья, вынужденными использовать очень «бедное» сырье: для получения одной тонны готовой продукции перерабатываются десятки, сотни и даже тысячи тонн руды. Такие отрасли, а также производства со сложным технологическим процессом характеризуются образованием большого количества отходов.

Использование нефелинового шлама в производстве цемента на ООО «Ачинский Цемент» является эффективной и экономически выгодной технологией.

Поставщиком нефелинового шлама является ОАО «АГК». В силу изменения технологии на данном производстве увеличилось количество щелочных оксидов в нефелиновом шламе – до 2,1 – 2,8%. Поэтому при использовании в качестве сырьевого компонента неотмытого нефелинового шлама целесообразно в состав сырьевой смеси ввести четвертый компонент – кварциты. Чем больше будет щелочей в нефелиновом шламе, тем больше потребуется кварцитов на получение 1т клинкера. По этой же причине желательно ограничить содержание щелочей в нефелиновом шламе величиной - не более 1,95% (как сырьевой компонент). Это позволит при получении клинкера рядового состава сохранить, либо незначительно снизить расход нефелинового шлама.

Объект исследования – процесс производства цемента общестроительного назначения с использованием нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента.

Цель работы - подбор компонентного состава сырья на базе нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента.

Для получения качественного цемента, удовлетворяющего всем требованиям указанного стандарта, требуется пересмотр всего технологического процесса производства цемента:

- подбор компонентного состава сырья,
- оптимизация модульных характеристик клинкера;
- технические решения по режимам обжига и использованию минерализаторов;
- замена части высокощелочного нефелинового шлама корректирующими добавками;
- использование в качестве активных минеральных добавок в цемент материалов (природных и техногенных) с низким содержанием щелочных оксидов – доменного шлака, известняка и т.п.
- шихтование высокощелочного клинкера ООО «Ачинский Цемент» клинкером сторонних производителей с низким содержанием R_2O и др.

Небольшой процент использования отходов в производстве строительных материалов является одной из причин высокой себестоимости продукции и, соответственно, низкого уровня конкурентоспособности отрасли. Применение техногенных отходов для замещения природного сырья и технологического топлива станет вторым по значимости резервом снижения себестоимости после модернизации производства с использованием энергоэффективных технологий.

Использование отходов в производстве строительных материалов позволит сократить изъятие земель для добычи природного сырья, которого ежегодно только цементная промышленность добывает около 130 млн. тонн.

1. Аналитический обзор

2017 год объявлен годом экологии в России. Техногенная нагрузка на природные комплексы продолжает расти. По экспертным оценкам, не менее 15 процентов территории России находится в неудовлетворительном экологическом состоянии [49].

Промышленное производство в значительной мере использует концентрированные месторождения, однако, они ограничены в объемах. Истощение легкодоступных месторождений подталкивает производителей использовать отходы, остающиеся при переработке минерального сырья.

Систематические исследования свойств нефелинового шлама начались еще в 30-х годах XX века П.И. Баженовым и другими учеными. В ходе его работ была доказана возможность использования нефелинового шлама для производства портландцемента. Именно тогда впервые были выдвинуты требования по изменению основного технологического продукта с целью получения «побочного» вяжущего вещества нужного качества. Работающие и строящиеся крупные заводы стали предусматривать комплексную переработку нефелина на окись алюминия, соду и цемент [2].

В 1938 году Гипроцемент провел проверочные опыты, полностью подтвердившие правильность выводов, сделанных Божеовым еще в 1934 г. и нефелиновый шлам получил признание как весьма эффективное сырье для производства портландцемента.

Комплексное использование нефелинов получило практическое разрешение на Волховском алюминиевом и Пикалевском глиноземном заводах, Ачинском глиноземном комбинате, где для получения портландцемента успешно используются отходы глиноземного производства.

В своих работах С.М. Рояк (1964 г.) пришел к выводам, что для минимизации щелочей, содержащихся в больших количествах в

нефелиновом шламе, следует добавлять в шихту в качестве минерализаторов CaF_2 или Na_2SiF_6 . Понижение количества щелочей происходит за счет того, что смеси, содержащие минерализаторы, при обжиге имели больше жидкой фазы, а также за счет разрушения щелочных соединений фторидами. Рентгенографическими исследованиями установлено, что при обжиге шихты с добавкой CaF_2 наблюдается образование алита уже при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [9].

Аналогичных работ по нефелиновым шламам или цементом на их основе в настоящее время опубликовано очень мало, они часто имеют весьма отрывочный и противоречивый характер и не дают базы для более эффективного использования в цементной промышленности отходов.

2. Объект и методы исследования

2.1. Общая характеристика предприятия и выпускаемой продукции

В 1955 году Постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР было принято решение о сооружении в Красноярском крае комплекса предприятий алюминиевой промышленности - нефелиновый рудник, Ачинский глиноземный комбинат, Красноярский алюминиевый завод и Красноярский металлургический завод.

Производитель глинозема (АГК) расположен на юго-западе от города Ачинска на расстоянии 4-5 км у подножия хребта Арга. Площадка комбината расположена на одной из террас р. Чулым, вдоль юго-восточной границы протекает р. Мазулька, отделяющая террасу от склона долины р. Чулым.

Весь комплекс переработки нефелиновых руд предусматривал производство глинозема, соды кальцинированной, поташа, минеральных удобрений, цемента.

9 мая 1965 г. был получен первый цемент, до конца года было выдано 75 тыс. т., а уже в 1966 г. выпуск составил 800 тыс. т. Цементный завод работал по классической схеме, предусматривающей в дальнейшем переход на использование нефелинового шлама после глиноземного производства.

В 70-90-е годы введены в строй новые линии подготовки шихты, обжига клинкера, помола цемента производства фирмы «Волгоцеммаш» в составе: 3-х сырьевых мельниц, 3-х вращающихся печей, 5-и цементных мельниц.

В 1989 году введен в строй цех сушки нефелинового шлама мощностью 1 млн. т. В конце 80-х, в начале 90-х годов за счет внедрения усовершенствованной технологии приготовления сырьевой шихты, стабилизации режимов сжигания топлива в печах и процесса клинкерообразования марка цемента повысилась до М500-М550. В этот

период был достигнут максимальный уровень выпуска цемента - 3626 тыс. т (1989 г.).

В 2001 году цементное производство было остановлено и законсервировано.

В начале 2007 года Ачинский цементный завод вошел в состав ООО «БазэлЦемент». Первая технологическая линия ООО "Ачинский Цемент" мощностью 700 тыс. т. цемента в год была пущена в эксплуатацию 31 августа 2007 года. В 2008 произошел ввод в эксплуатацию второй линии «Ачинского Цемента», увеличение мощности в два раза – до 1 400 000 тонн цемента в год.

В 2011 году наблюдался рост доли на цементном рынке Сибири более чем в два раза – до 10%. В 2014 - технологическая модернизация производства на «Ачинском Цементе».

Компания ООО "БазэлЦемент" основана в 2006 году. Она управляет цементными заводами в г. Ачинске в Красноярском крае и в Сас-Тобе (Казахстан), Серебрянского цементного завода в Рязанской области мощностью 1,5 млн.т. цемента в год и Туапсинского цементного завода в Краснодарском крае мощностью 2 млн.т. цемента в год и ведет строительство Угловского цементного завода в Новгородской области мощностью 2 млн.т. цемента в год. В 2012 завершилось строительство предприятия по производству газобетонных блоков «Главстрой-Усть-Лабинск» мощностью 420 000 кубометров. Объем инвестиций в свои предприятия с 2006 года составил свыше 17 млрд. рублей.

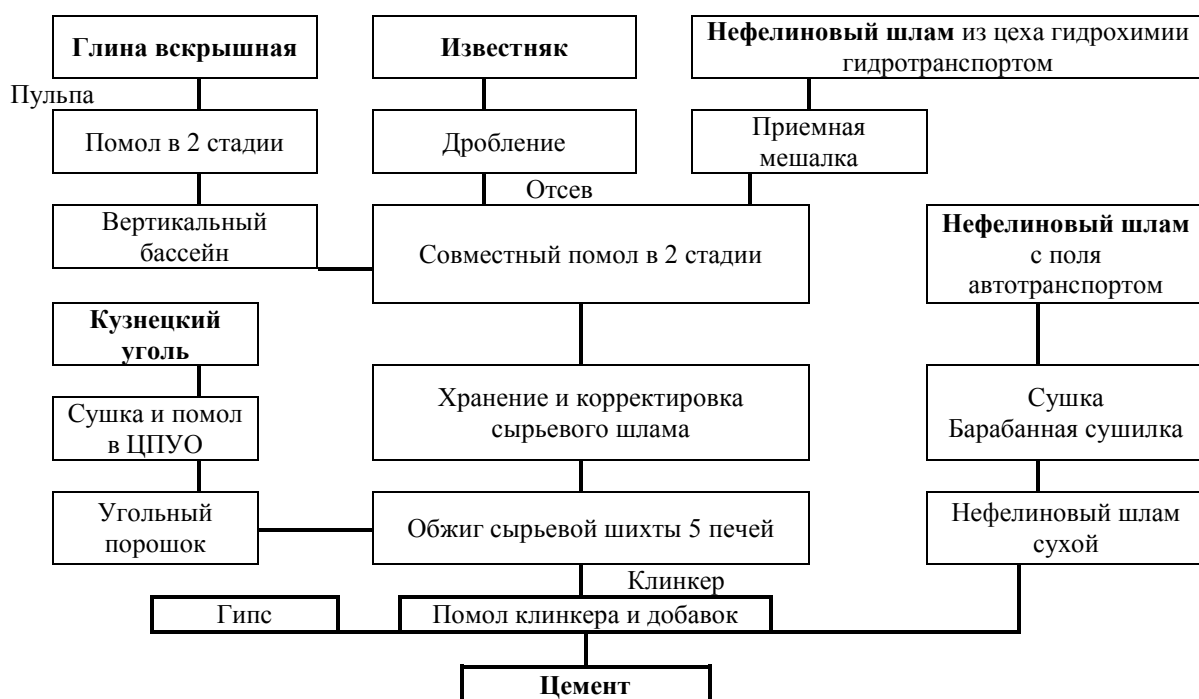
Продукция «Ачинского Цемента» имеет сертификаты на портландцемент ЦЕМ I 42,5Н, ЦЕМ I 42,5Б, ЦЕМ I 32,5Б и клинкер портландцементный, выпускающиеся в соответствии с ГОСТ 31108-2003, ГОСТ 30515-2013. А также сертификаты на соответствия марок ПЦ 500-Д0, ПЦ-500-Д0-Н и ПЦ-400 Д0 требованиям ГОСТ 10178-85, ГОСТ 30515-2013. Качество продукции подтверждено органом по сертификации ООО «НТЦ «СибНИИцемент» (г. Красноярск).

Две технологические линии Ачинского цементного завода, спроектированного и построенного в составе глиноземного комбината, были введены в эксплуатацию в 1965 году. Завершено строительство завода в 1984 году с вводом в работу еще трех линий.

В соответствии с Технологическим регламентом цементного производства цемент выпускался с применением попутного продукта производства глинозема (ОАО «АГК») - нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента и активной минеральной добавки в цемент.

Сырьевая смесь состояла из 3-х компонентов – известняка, глины и нефелинового шлама. Расход нефелинового шлама составлял до 40% от всех сырьевых компонентов производства цемента (при содержании щелочных оксидов в нем не более 1,85% в пересчете на Na_2O). В качестве технологического топлива при обжиге клинкера во вращающихся печах использовался Кузнецкий уголь, присадка золы которого учитывалась при составлении сырьевой шихты.

Принципиальная технологическая схема производства цемента.



2.2. Техничко-экономическое обоснование использования нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента

Одним из способов повышения рентабельности производства является комплексное использование сырья и внедрение безотходных технологий. В связи с этим переработка ОАО «АГК» нефелиновых руд на глинозем и содопродукты с последующим использованием нефелинового шлама в производстве цемента является эффективной и экономически выгодной технологией.

Ежегодно при производстве глинозема образуется более 6 млн. тонн нефелинового шлама. Запас его на шламовых полях комбината превышает 120 млн. тонн. Использование нефелинового шлама в производстве цемента является не только экономически целесообразной технологией, но и методом решения экологических проблем, возникающих при складировании отходов производства.

С технологической точки зрения ООО «Ачинский Цемент» имеет массу преимуществ по сравнению с другими цементными заводами «мокрого» способа производства:

Использование техногенного сырья (нефелинового шлама) уже прошедшего термическую обработку во вращающихся печах - в значительной мере снижает удельный расход тепла на обжиг клинкера, величина которого становится сопоставимой с расходом тепла на заводах, работающих по «полусухому» способу (169 кг.у.т./т.кл. в ООО «Ачинский Цемент» по сравнению с 220 кг.у.т./т.кл. на аналогичных печах с природными сырьевыми компонентами).

До 40% объема сырьевых материалов (нефелиновый шлам) практически имеют необходимую дисперсность и не требуют дополнительных затрат энергии на помол.

Часть сырьевых материалов поступает в сырьевой цех самым экономичным и экологичным видом транспорта: трубопроводным.

В настоящее время ОАО «АГК» реализуется программа по увеличению производства глинозема. В связи с этим несколько изменилась технология его получения: увеличился щелочной модуль и, соответственно, возросло количество щелочных оксидов в нефелиновом шламе – до 2,1 – 2,8%.

Как известно, содержание щелочных оксидов в цементе строго регламентировано ГОСТом 10178-85, и не должно превышать 1,20%. Поэтому при использовании в качестве сырьевого компонента неотмытого нефелинового шлама целесообразно в состав сырьевой смеси ввести четвертый компонент – кварциты. Чем больше будет щелочей в нефелиновом шламе, тем больше потребуется кварцитов на получение 1т клинкера.

По этой же причине желательно ограничить содержание щелочей в нефелиновом шламе величиной - не более 1,95% (как сырьевой компонент). Это позволит при получении клинкера рядового состава сохранить, либо незначительно снизить расход нефелинового шлама.

Для получения качественного цемента, удовлетворяющего всем требованиям указанного стандарта, требуется пересмотр всего технологического процесса производства цемента:

- подбор компонентного состава сырья,
- оптимизация модульных характеристик клинкера;
- технические решения по режимам обжига и использованию минерализаторов;
- замена части высокощелочного нефелинового шлама корректирующими добавками;
- использование в качестве активных минеральных добавок в цемент материалов (природных и техногенных) с низким содержанием щелочных оксидов – доменного шлака, известняка и т.п.
- шихтование высокощелочного клинкера ООО «Ачинский Цемент» клинкером сторонних производителей с низким содержанием R_2O и др.

2.3. Краткая геологическая характеристика сырья

Мазульское месторождение известняков расположено в 9 - 10 км к юго-западу от г. Ачинска Красноярского края и в 2 км восточнее поселка Мазульский рудник.

Разведанная площадь известняков, вытянутых полосой северо-западного простирания на 2,1 км, при ширине от 250 до 900 м, составляет около 1,4 км².

Известняки продуктивной толщи представлены серыми, темно-серыми до черных разностями, сильно метаморфизованными и трещиноватыми.

Известняки закарстованы. Карстовые полости развиты повсеместно и имеют различные формы и размеры от нескольких десятков сантиметров до 28м. Выполнены они преимущественно глинистым материалом с обломками известняков. Наиболее развиты процессы карстообразования с поверхности. Внутренняя закарстованность незначительная, определена статистически по данным бурения и равна 2,7%.

В известняках наблюдаются дайки лампрофиров, порфириров и диабазов мощностью от нескольких сантиметров до 5м и составляют от общей массы известняков 7%.

Гидрогеологические условия месторождения благоприятны для открытой системы разработки.

Валовые запасы известняков подсчитывались до горизонта с отметкой +190м и по состоянию на 01.07.1963г. утверждены ГКЗ СССР (протокол №4210 от 16.01.1964г) по категории В - 85672 тыс.т., по категории С₁ - 275035 тыс.т. и по категории С₂ - 9540 тыс.т.

Известняки Мазульского месторождения с 1963г. разрабатываются Мазульским рудником Ачинского глиноземного комбината.

С 1969г. по 1975 г. КГУ проведена дополнительная доразведка Мазульского месторождения известняков с целью переоценки промышленных запасов и расширения его перспектив на флангах и

глубоких горизонтах. В результате подсчета определены валовые запасы известняков по категориям В+С1 в количестве 540,3 млн.т., из них кондиционных (с содержанием SiO_2 до 3%) - 412,8 млн.т., в т.ч. для глиноземного производства (до 2% SiO_2) - 376,6млн.т.

Полезная толща месторождения неоднородна и содержит 14,1% некондиционных известняков, 7,3% изверженных (даек) и 1,5% карстовых пород.

Сверху толща известняков перекрыта рыхлыми отложениями **вскрышных пород**, представленных суглинками, глинами, щебенисто-глинистыми образованиями мощностью от 2 до 100м, в среднем 20м.

Оценка качества известняка и глин Мазульского месторождения по данным геологической разведки.

Известняки отличаются чистотой и высоким качеством. Они обладают довольно выдержанным составом как по простиранию, так и на глубину. По плотности распределения содержание CaO известняки характеризуются довольно узким интервалом колебаний этого оксида: 81% проб составляют известняки с содержанием CaO =52-56%. Некондиционные известняки с содержанием CaO менее 45% составляют 11,9%.

Что касается SiO_2 , то содержание данного оксида в известняках распределяется следующим образом:

Содержание SiO_2, %	0 - 1	1 - 2	2 - 3	3 - 5	5 - 10	более
Частность, %	59,53	14,12	5,71	5,45	4,30	10,89

Известняки отличаются слабой доломитизацией: 93% проб содержат MgO до 2%. Фосфор и сера в сырье содержится в незначительных количествах.

По прочностным показателям известняки классифицируются как породы средней твердости. Предел прочности при сжатии колеблется в пределах 349-558кг/см², водопоглощение находится в пределах 0,17-0,54%, пористость 0,37-1,11%, объемный вес 2,68-2,70 г/см³, удельный вес 2,70-2,71 г/см³.

Химический состав глинистой составляющей вскрышной породы

крайне неоднороден и характеризуется следующим колебанием основных оксидов: SiO_2 от 38 до 58%; Al_2O_3 от 15 до 25%; Fe_2O_3 от 9 до 24%; CaO менее 2%; MgO от 0,4 до 3%; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ от 0,25 до 1,0%.

В большинстве случаев глины содержат значительное количество оксидов алюминия и железа и довольно низкое содержание оксида кремния. При этом, коэффициент вариации по содержанию кремнезема в них составляет 60% и более.

Вскрыша представлена двумя типами глин – красной и желтой. Красная глина, составляющая основную массу, обладает наибольшей однородностью, содержит меньшее количество твердых включений, менее пластична, что обуславливает ее более высокую технологичность. Содержание SiO_2 в ней колеблется в пределах 30-35%. Желтая глина характеризуется более высоким глиноземным и силикатным модулями: содержание SiO_2 в ней составляет 33-38%. Вместе с тем, запасы желтой глины ограничены.

Таким образом, известняки Мазульского месторождения характеризуются высоким средневзвешенным содержанием CaO с незначительным колебанием по уступам. Вместе с тем, отмечается неоднородность их по вертикали, объемная неоднородность.

По химическому составу известняки в пределах контура подсчета запасов довольно однородны: содержание в них CaO изменяется от 52 до 56%, составляя в среднем 54,5%; MgO от 0,1 до 1,5%, в среднем 0,5%; SiO_2 от 0,04 до 5,4%, в единичных случаях увеличиваясь до 11,8%, в среднем 0,9%.

Глины вскрышных пород по химическому составу неоднородны, колебания основных оксидов довольно значительные. Основное отличие данных глин – повышенное содержание в них Al_2O_3 и Fe_2O_3 при одновременно низком содержании SiO_2 и щелочных оксидов.

2.4. Физико-химические исследования сырьевых материалов

Для проведения лабораторных исследований были представлены следующие пробы сырьевых материалов ОАО «АГК» и ООО «Ачинский Цемент»:

- Известняки Мазульского месторождения – три пробы;
- Красная и пестрая глины;
- Нефелиновые шламы с различным содержанием щелочных оксидов;
- Кварциты.

Выполнены физико-химические исследования указанных материалов с определением химического состава, наличия микропримесей, фазового состава с использованием дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа.

2.4.1. Известняк

Результаты химического анализа (табл. 1) показали, что представленные для исследования пробы известняков Мазульского месторождения - №1, 2 и 3 близки по химическому составу, характеризуются достаточно высоким содержанием СаО, равным 53,56; 52,44 и 51,40%, соответственно.

Отличие их – в содержании кварца, количество которого в известняках №2 и 3 в 2-4 раза выше и составляет 2,93 и 4,1% против 1,12% в пробе известняка №1. (По данным текущего контроля производства цемента за 2013-2015 годы колебания оксидов кремния в известняках находились примерно в тех же пределах 2,05-3,93%, см. табл. 2).

Щелочные оксиды (R_2O) в карбонатных породах присутствуют в незначительном количестве - 0,10-0,13% в пересчете на Na_2O .



Одновременно известняки исследовали на наличие в них микропримесей: P_2O_5 , MnO , SO_3 , Cr_2O_3 и Cl^- . Как известно, микропримеси оказывают существенное влияние на процессы спекания и клинкерообразования.

Проведенные исследования показали, что в пробах известняка присутствует незначительное количество микропримесей в виде фосфора и серы:

Микропримеси	Известняк, проба №1	Известняк, проба №2	Известняк, проба №3
P_2O_5 , %	0,02	0,04	0,03
SO_3 , %	0,22	0,33	0,25

Одновременно изучен фазовый состав известняков. Установлено, что известняки Мазульского месторождения (рис. 1) представлены в основном кальцитом (1,86; 1,91; 2,08; 2,27; 2,49; 3,04 A°). Одновременно, отмечено наличие кварца SiO_2 (3,34 A°), пик которого в известняках № 2 и 3 заметно выше, чем в пробе №1, что согласуется с данными химического анализа.

Таблица 1

Химический состав исходных сырьевых материалов ОАО «АГК»

Исходный материал	Х и м и ч е с к и й с о с т а в , %												Модули	
	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ	R ₂ O	п	р
Известняк №1	42,42	1,12	0,29	0,49	53,56	1,20	0,22	0,05	0,07	0,04	99,45	0,10	1,44	0,59
Известняк №2	41,62	2,93	0,92	0,73	52,44	0,61	0,33	0,07	0,09	0,05	99,78	0,13	1,78	1,26
Известняк №3	40,75	4,10	1,49	0,87	51,40	0,63	0,25	0,05	0,06	0,07	99,67	0,09	1,74	1,71
Глина красная	11,49	32,72	25,88	26,31	1,40	0,45	0,25	0,30	0,15	1,05	100,00	0,40	0,63	0,98
Глина пестрая	12,20	33,82	25,35	24,85	1,97	0,41	0,20	0,17	0,12	0,99	99,98	0,25	0,67	1,02
Кварцит	0,44	95,58	0,28	1,52	1,25	0,50	0,19	0,04	0,02	-	99,82	0,05	52,8	0,18
Зола Кузнецкого угля (заводские данные за 2014 г.)	-	58,69	24,81	7,03	2,67	2,80	1,21	0,40	1,80	-	99,41	1,58	1,84	3,53

Примечание: Химический состав нефелиновых шламов приведен в табл.3.

Таблица 2

Химический состав сырьевых материалов, используемых в цементном производстве в 2013-2015 гг.
(среднемесячные данные текущего контроля производства)

Сырьевой компонент	Х и м и ч е с к и й с о с т а в , %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	R ₂ O (по Na ₂ O)	Запесоченность глины
Известняк, 2013г	2,05-3,93	0,34-1,3	0,4-1,09	50,9-53,54	0,06-0,17	-
Известняк, 2014г	2,44-3,63	0,66-1,4	0,6-1,16	51,3-52,7	0,1-0,17	-
Известняк, 2015г	2,1-3,1	-	-	52-53,1	-	-
Глина, 2013г (в основном)	32,46-36,59 (34-36)	23,8-25,7 (24-25)	21,86-24,1 (22-22,5)	0,84-5,0 (1,8-2,4)	0,25-0,38	2,05-2,76
Глина, 2014г (в основном)	33,79-39,63 (34-38)	21,42-24,26 (21,5-23,0)	20,82-23,67 (21,5-23,0)	2,4-5,7 (3,5-4,0)	0,27-0,52	1,88-2,6
Глина, 2015г (в основном)	33,7-39,1 (36-38)	21,93-25,7 (23-24)	22,2-24,6 (23-24)	2,4-3,5	-	1,86-2,67
Нефелиновый шлам с гидрохимии, 2013г	29,11-30,43	3,37-3,93	3,63-4,17	54,89-55,40	1,66-2,0 (1,7-1,92)	-
Нефелиновый шлам с гидрохимии, 2014г	30,08-30,55	3,15-3,51	3,66-4,14	54,94-55,38	1,77-2,08 (1,8-2,0)	-
Зола каменного угля, 2013г. (среднее знач)	58,83	23,42	7,21	2,80	1,94	-
Зола каменного угля, 2014г. (среднее знач)	58,69	24,81	7,03	2,67	2,04	

2.4.2. Глины - красная и пестрая

Вскрышная порода Мазульского месторождения известняков представлена глинами – красной и пестрой. Особенностью данных глин



является повышенное содержание в них оксидов алюминия и железа при одновременно низком содержании оксидов кремния. В связи с этим, данные глины в составе сырьевой смеси выполняют роль алюмосиликатного и железистого

компонентов одновременно. По данным текущего контроля производства цемента за 2013-2015 годы колебания указанных оксидов в глинах составляли: $\text{SiO}_2 = 32\text{-}39\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 22\text{-}26\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 21\text{-}25\%$ (табл. 2).

Химический анализ представленных для исследования проб красной и пестрой глин показал (табл.1), что по составу они близки к ранее используемым глинам. При этом содержание основных оксидов составило:

	SiO_2 , %	Al_2O_3 , %	Fe_2O_3 , %	R_2O , %
Глина красная	32,72	25,88	26,31	0,40
Глина пестрая	33,82	25,35	24,85	0,25

Количество щелочных оксидов в глинах незначительно и составляет 0,25 – 0,40%.

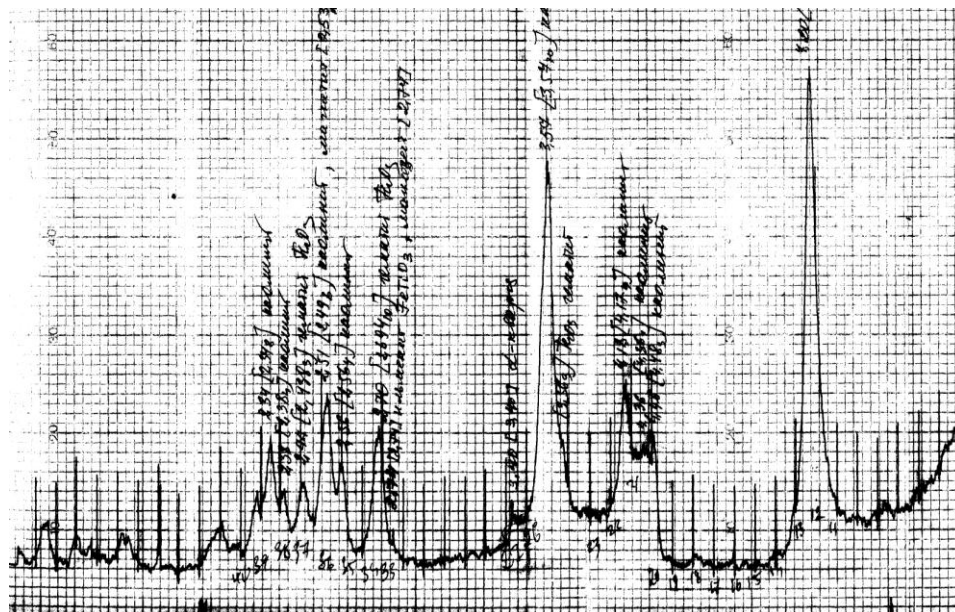
В качестве микропримесей в глинах присутствуют небольшие количества марганца, серы и хлора:

Микропримеси	Глина красная	Глина пестрая
MnO , %	0,03	0,05
SO_3 , %	0,25	0,20
Cl- , %	0,03	0,03

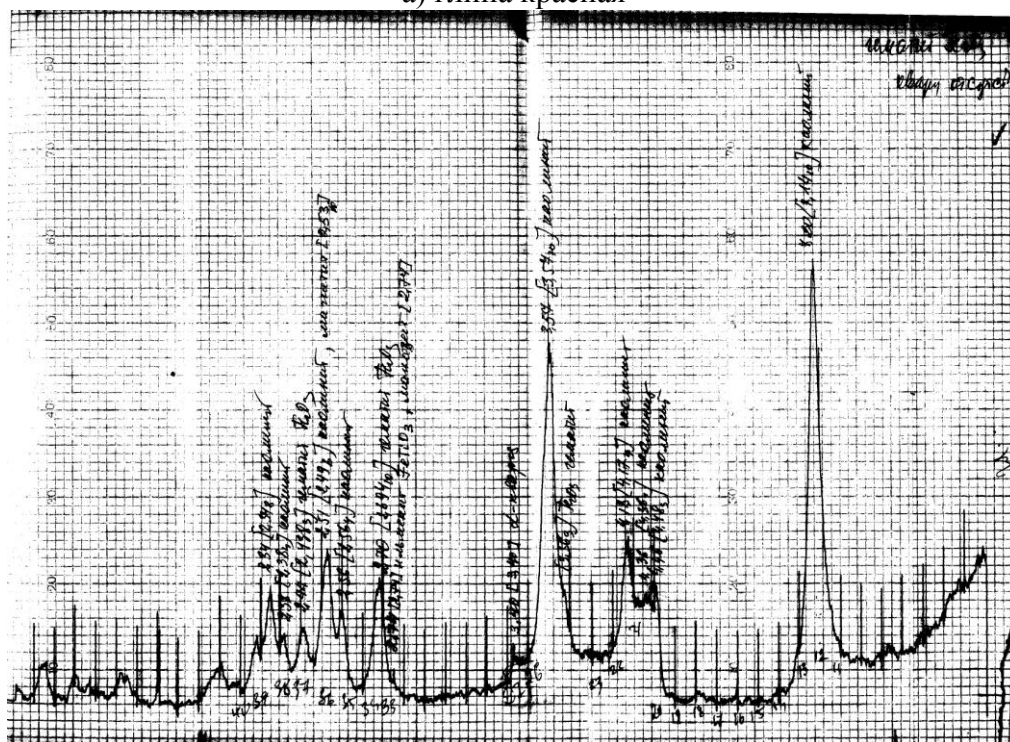
Фазовые составы *красной и пестрой глин* довольно близки (рис. 2.) и представлены, в основном, наиболее реакционно-способным глинистым

минералом каолинитом - $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ - 2,34; 2,49; 3,57; 4,18; 4,36; 4,48; 7,20 $^\circ$ и гематитом - Fe_2O_3 - 2,38; 2,70; 3,57; 3,56 $^\circ$).

В подчиненном количестве в глинах присутствуют α -кварц (3,40 $^\circ$), ильменит- FeTiO_3 (2,74 $^\circ$), магнетит- FeOFe_2O_3 (2,53 $^\circ$), магнезит - MgCO_3 (2,74 $^\circ$).



а) глина красная



б) глина пестрая

Рис.2. Рентгенограммы глин

2.4.3. Нефелиновые шламы ОАО АГК и их отмывка

Нефелиновый шлам является продуктом выщелачивания и отмывки нефелиноизвестковых спеков, образующихся по реакции:



Следовательно, химическими компонентами нефелинового шлама в основном являются CaO и SiO₂, составляющие в сумме 80-85%. Остальные оксиды – Al₂O₃, Fe₂O₃, R₂O можно считать второстепенными компонентами.

Для исследования представлены четыре пробы исходного нефелинового шлама, отобранные ОАО «АГК» из под конусов-сгустителей (проба №1), с гидрохимии (проба №2) и с мельниц №3 и 4 с интервалом в 7 дней (пробы №3 и 4).



Нефелиновый шлам

Выполненный химический анализ показал (табл. 3), что данные пробы характеризуются близким химическим составом: SiO₂=29,36-29,74%; CaO = 51,65 - 52,00%; Al₂O₃=3,20-3,85%; Fe₂O₃ = 4,12 - 4,40%; MgO = 1,21 - 1,53%.

Содержание щелочных оксидов в них довольно значительное и варьирует от 2,2 до 2,5%. В небольшом количестве в нефелиновом шламе присутствуют сера – 0,32-0,52% , титан – 0,25-0,35% хлор – 0,02%. Другие микропримеси (фосфор, марганец) отсутствуют.

Поскольку в представленных пробах содержание щелочных оксидов довольно высокое - был проведен эксперимент *по отмывке исходных проб нефелинового шлама*, смоделированный по аналогии с производственным процессом отмывания щелочей.

С этой целью была приготовлена оборотная вода состава: 1,2 л воды + 0,3 г NaOH. Отмывку нефелинового шлама производили оборотной водой указанного состава с одновременным помолом в лабораторной фарфоровой мельнице в течение 30 минут. Количество оборотной воды на 1 кг нефелинового шлама составляло 1,2 литра. По истечении указанного времени шлам выгружали, отстаивали, сливали осветленную воду, затем полученный мокрый осадок высушивали при $t=100-105^{\circ}\text{C}$.

Результаты химического анализа отмытых проб нефелинового шлама, приведенные в табл. 3, показали, что количество щелочных оксидов в них снизилось на 0,23-0,25% абс. по сравнению с исходными шламами и составило:

Нефелиновый шлам	Na ₂ O, %		K ₂ O, %		R ₂ O, %	
	исходный	отмытый	исходный	отмытый	исходный	отмытый
Проба №1	2,04	1,85	0,70	0,61	2,50	2,25
Проба №2	1,80	1,62	0,66	0,58	2,23	2,00
Проба №3	1,74	1,55	0,70	0,61	2,20	1,95

Одновременно изучен фазовый состав нефелинового шлама. Учитывая, что по химическому составу пробы нефелинового шлама довольно близки, исследовали фазовый состав пробы шлама №1 – исходной и отмытой.

Установлено (рис. 3), что основной фазой в них является белит, характеризующийся следующими дифракционными максимумами: $d/h=2,20; 2,29; 2,22; 2,63; 2,75; 2,80; 3,05 \text{ \AA}^{\circ}$. В небольшом количестве присутствует кальцит 3-4% ($3,04\text{\AA}^{\circ}$), наличие которого подтверждается дериватограммой нефелинового шлама (рис.4, а и б). Эндоэффекты на кривой ДТА при $t = 850-855^{\circ}\text{C}$ указывают на разложение кальцита.

Одновременно отмечены эндоэффекты при $t = 130-155^{\circ}\text{C}$ и $630-650^{\circ}\text{C}$, свидетельствующие об удалении адсорбированной и химически связанной воды, что указывает на присутствие гидратных соединений - гидроалюмосиликатов натрия и калия. Из малых составляющих нефелинового шлама следует отметить также наличие гидроферритов кальция и гидроалюминатов кальция и натрия.

Таблица 3

**Химический состав технологических проб нефелиновых шламов ОАО «АГК»
(исходных и отмытых)**

Исходный материал	Х и м и ч е с к и й с о с т а в , %												Модули	
	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ	R ₂ O	п	р
Исходные пробы нефелиновых шламов														
Нефелиновый шлам из-под конусов сгустителей, проба №1	5,28	29,74	3,85	4,20	51,90	1,21	0,38	2,04	0,70	0,35	99,65	2,50	3,69	0,92
Нефелиновый шлам с гидрохимии, проба №2	5,54	29,64	3,46	4,27	52,00	1,50	0,50	1,80	0,66	0,28	99,65	2,23	3,83	0,81
Нефелиновый шлам с мельницы №3, проба №3	5,16	29,36	3,20	4,12	52,99	1,53	0,52	1,74	0,70	0,28	99,60	2,20	4,01	0,78
Нефелиновый шлам с мельницы №4, проба №4	5,67	29,53	3,59	4,40	51,65	1,50	0,49	1,97	0,73	0,25	99,78	2,45	3,70	0,80
Отмытые пробы нефелиновых шламов														
Нефелиновый шлам из-под конусов отмытый, проба №1-отм	5,47	30,01	3,90	4,21	51,79	1,21	0,32	1,85	0,61	0,31	99,68	2,25	3,70	0,93
Нефелиновый шлам с гидрохимии отмытый, проба №2-отм	5,70	29,91	3,53	4,19	51,88	1,49	0,40	1,62	0,58	0,30	99,60	2,00	3,88	0,84
Нефелиновый шлам с мельницы №3, отмытый, проба №3-отм.	5,24	29,66	3,26	4,14	52,86	1,55	0,44	1,55	0,61	0,30	99,61	1,95	4,00	0,79

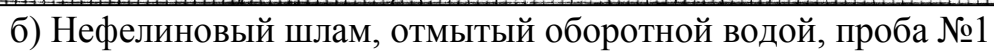
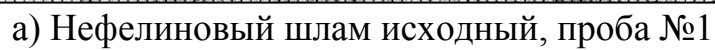
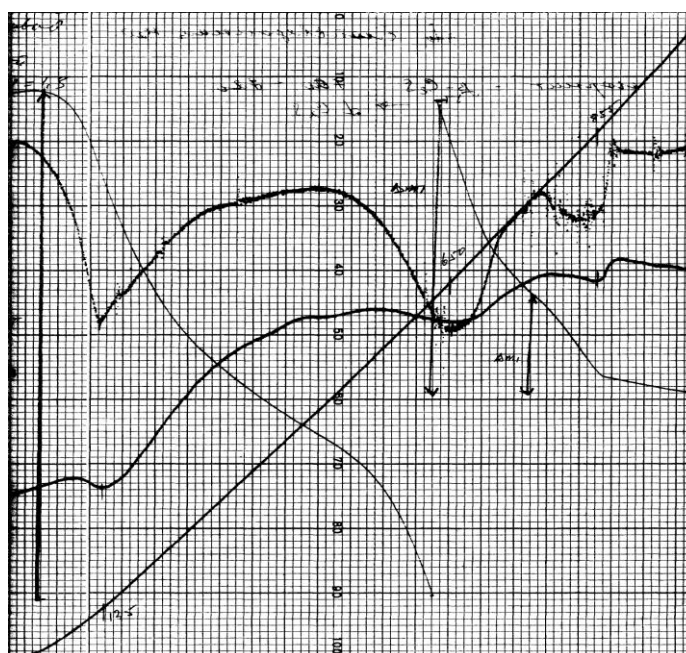


Рис. 3. Рентгенограммы нефелинового шлама (проба №1)



а) Нефелиновый шлам исходный



б) Нефелиновый шлам, отмытый оборотной водой

Рис. 4. Дериwатограммы нефелинового шлама исходного и отмытого

2.4.4. Кварциты Антоновского рудника

Кварциты антоновского рудника представляют собой светло-серую породу с тонкими прожилками железистого материала. Основная масса



кварцитов представлена кварцем (93-96%) в виде мельчайших зерен. Железистые минералы составляют 1,5-3,0%, остальное - землистые агрегаты. В очень малых количествах присутствуют графит, биотит, мусковит. Учитывая высокое

содержание оксида кремния, изученность породы и опыт применения ее другими цементными предприятиями, кварциты были выбраны для Ачинского цементного завода в качестве корректирующей кремнеземистой добавки сырьевой смеси.

2.4.5. Выводы

Таким образом, исследуемые пробы известняков (№1, 2, 3) представляют собой чистую породу с близким содержанием $\text{CaO} = 51,40 - 53,56\%$. Основное различие в степени их окремненности ($\text{SiO}_2 = 1,12; 2,93$ и $4,10\%$). Микропримеси представлены фосфором и серой в незначительном количестве: $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,02 - 0,04\%$; $\text{SO}_3 = 0,22 - 0,33\%$.

Пробы глины красной и пестрой – довольно близки по химическому составу: $\text{SiO}_2 = 32,72 - 33,82\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,35 - 25,88\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 24,85 - 26,31$. Содержание щелочных оксидов и микропримесей – незначительно: $\text{R}_2\text{O} = 0,25 - 0,40\%$; $\text{MnO} = 0,03 - 0,05\%$; $\text{SO}_3 = 0,20 - 0,25\%$; $\text{Cl}^- = 0,03\%$.

Пробы исходного и отмытого шлама по химическому составу довольно близки, но различаются содержанием щелочных оксидов, количество которых изменяется от 1,95% до 2,50%. В качестве микропримесей в шламе в незначительном количестве присутствуют сера (0,3 – 0,55%); титан (0,25 – 0,355%) и хлор (0,025%).

Для снижения содержания щелочных оксидов в сырьевой смеси в качестве кремнеземистой корректирующей добавки - выбраны кварциты антоновского рудника с высоким содержанием $\text{SiO}_2 = 95\%$.

3. Теоретически анализ и экспериментальная часть

3.1. Расчеты сырьевых смесей и исследование реакционной способности сырья

Лабораторные исследования проведены на основе сырьевых материалов ОАО «АГК» и ООО «Ачинский Цемент».

Основная задача – изучить реакционную способность сырья, подобрать оптимальный вещественный состав сырьевой смеси и минералогический состав клинкера с целью получения цемента общестроительного назначения марок 400 и 500. При этом цементы по химическому составу и физико-механическим показателям должны удовлетворять всем требованиям ГОСТ 10178-85 и содержать не более 1,20% щелочных оксидов.

3.1.1. Расчеты сырьевых смесей

С этой целью были проведены расчеты сырьевых смесей на основе известняка - пробы №1, 2 и 3, глины красной и пестрой, нефелиновых шламов – исходных и отмытых с содержанием щелочных оксидов 1,95; 2,00; 2,25 и 2,50% и кварцитов.

Расчеты выполнены для двух видов топлива: без учета присадки золы при работе на мазуте, а также с учетом присадки золы при работе на Кузнецком угле.

Химический состав исходных сырьевых материалов, использованных в расчетах, приведен в табл. 1 и 3.

Модульные характеристики задавали с учетом получения клинкера рядового состава с содержанием R_2O не более 1,20% для производства бездобавочного цемента и R_2O не более 0,85% для производства портландцемента с минеральными добавками. При этом учитывались качественные характеристики получаемых смесей - содержание жидкой фазы, коэффициент устойчивости обмазки и коэффициент спекания, а

также необходимость максимального использования нефелинового шлама в сырьевой смеси.

Одновременно учитывали прежний опыт работы цементного завода АГК. Анализ текущего контроля производства цемента на АГК, проводимый институтом «СибНИИцемент» в разные годы, свидетельствует, что при использовании трехкомпонентной шихты (известняк, глина и нефелиновый шлам с R_2O до 1,85%) оптимальными рабочими характеристиками клинкера были: $KN=0,92-0,94$; $n=2,3-2,5$; $C_3S=62-66\%$; $C_3A=4-6\%$. Активность получаемого клинкера была достаточно высокой и составляла 48,0 МПа.

Учитывая вышеизложенное, при расчете сырьевых смесей оптимальными модульными характеристиками клинкера явились:

$$KN = 0,92 - 0,94; \quad n = 2,10 - 2,40; \quad p = 0,9 - 1,2.$$

Расчет сырьевой смеси осуществляется с целью определения соотношения между исходными сырьевыми материалами, обеспечивающего получение клинкера заданного минералогического состава. При этом исходными данными являются: химический состав сырьевых компонентов, входящих в состав смеси, и заданные коэффициент насыщения (KN) и модули (n , p) клинкера [3].

Силикатный или кремнеземный модуль (n) представляет собой отношение количества кремнекислоты к суммарному содержанию глинозема и окиси железа и колеблется в пределах 1,7-3,5%:

$$n = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3}$$

Глиноземный модуль (p) выражает отношение количества глинозема к содержанию окиси железа и колеблется в пределах 1,0-3,0%:

$$p = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}$$

Коэффициент насыщения представляет собой отношение количества окиси кальция, остающегося после полного насыщения глинозема, окиси

железа и серного ангидрида до $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и CaSO_4 , к тому количеству окиси кальция, которое необходимо для полного насыщения кремнезема до $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

$$KH = \frac{(CaO_{\text{общ.}} - CaO_{\text{св.}}) - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,70SO_3)}{2,8(SiO_2_{\text{общ.}} - SiO_2_{\text{св.}})}$$

При расчете 3-х компонентной сырьевой смеси следует задаваться двумя характеристиками состава портландцемента: коэффициентом насыщения ($KH=0,92$) и силикатным модулем ($n=2,2$). Выбираем исходные материалы для сырьевой смеси и формируем их химический состав (%).

Материалы	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ
Известняк №1	42,42	1,12	0,29	0,49	53,56	1,2	0,22	0,05	0,07	0,04	99,46
Глина красная	11,49	32,72	25,88	26,31	1,4	0,45	0,25	0,3	0,15	1,05	100
Нефелиновый шлам №3 отм	5,24	29,66	3,26	4,14	52,86	1,55	0,44	1,55	0,61	0,3	99,61

При расчете сырьевой смеси пользуемся данными химического состава компонентов, приведенного в сумме к 100%. Пересчет всех оксидов исходных компонентов производим следующим образом: например для известняка №1 потерь при прокаливании (ппп):

$$\text{ппп} = \frac{42,42 \times 100}{99,46} = 42,65\%$$

Химический состав исходных сырьевых материалов, приведенных к 100%

	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ
Известняк №1	42,65	1,13	0,29	0,49	53,85	1,21	0,22	0,05	0,07	0,04	100
Глина красная	11,49	32,72	25,88	26,31	1,4	0,45	0,25	0,3	0,15	1,05	100
Нефелиновый шлам №3 отм	5,26	29,78	3,27	4,16	53,07	1,56	0,44	1,56	0,61	0,30	100

Для выполнения расчета трехкомпонентной сырьевой смеси задаемся значениями $KH = 0,92$, $n = 2,2$.

C_1, S_1, A_1, F_1 - условное обозначение окислов известняка №1;

C_2, S_2, A_2, F_2 - условное обозначение окислов красной глины;

C_3, S_3, A_3, F_3 - условное обозначение окислов нефелинового шлама №3 отмытого.

Определение х в.ч. карбонатной породы, у в.ч. глинистой породы и 1 в.ч. нефелинового шлама.

Вычисляем количество сырьевых материалов, входящих в состав сырьевой смеси:

$$a_1 = C_1 - 2,8 \cdot S_1 \cdot \text{KH} - 1,65 \cdot A_1 - 0,35 F_1$$

$$b_1 = C_2 - 2,8 \cdot S_2 \cdot \text{KH} - 1,65 \cdot A_2 - 0,35 F_2$$

$$c_1 = 2,8 \cdot S_3 \cdot \text{KH} + 1,65 \cdot A_3 + 0,35 \cdot F_3 - C_3$$

$$a_1 = 53,85 - 2,8 \cdot 0,92 \cdot 1,13 - 1,65 \cdot 0,29 - 0,35 \cdot 0,49 = 50,30;$$

$$b_1 = 1,4 - 2,8 \cdot 0,92 \cdot 32,72 - 1,65 \cdot 25,88 - 0,35 \cdot 26,31 = -134,80;$$

$$c_1 = 2,8 \cdot 0,92 \cdot 29,78 + 1,65 \cdot 3,27 + 0,35 \cdot 4,16 - 53,07 = 30,49.$$

$$a_2 = 2,2(0,29 + 0,49) - 1,13 = -0,60;$$

$$b_2 = 2,2(25,88 + 26,31) - 32,72 = -82,10;$$

$$c_2 = 29,78 - 2,2(3,27 + 4,16) = -13,43.$$

Определяем соотношение между компонентами:

$$x = \frac{c_1 b_2 - c_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}$$

$$y = \frac{a_1 c_2 - a_2 c_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}$$

$$X = \frac{(30,49) \cdot (-82,10) - (-13,43) \cdot (-134,80)}{(50,30) \cdot (-82,10) - (-0,60) \cdot (-134,80)} = 1,025$$

$$Y = \frac{(50,30) \cdot (-13,43) - (-0,60) \cdot (-134,80)}{(50,30) \cdot (-82,10) - (-0,60) \cdot (-134,80)} = 0,156$$

Следовательно, в сырьевой смеси на 1 в.ч. нефелинового шлама №3 отмытого приходится 1,025 в.ч. известняка №1 и 0,156 в.ч. красной глины. В процентном количестве это составит:

$$\text{Известняк №1} = \frac{1,025 \cdot 100}{1,025 + 0,156 + 1} = 46,99\%$$

$$\text{Красная Глина} = \frac{0,156 \cdot 100}{1,025 + 0,156 + 1} = 7,17\%$$

$$\text{Нефелиновый шлам №3 отм} = \frac{1 \cdot 100}{1,025 + 0,156 + 1} = 45,84\%$$

Формулы смешения сырьевых компонентов:

$$\text{CaO} = \frac{x C_1 + y C_2 + C_3}{x + y + 1}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{x A_1 + y A_2 + A_3}{x + y + 1}$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{x S_1 + y S_2 + S_3}{x + y + 1}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{x F_1 + y F_2 + F_3}{x + y + 1} \quad \text{и т. д.}$$

Подставим числовые значения в формулы, учитывая, что $x+y+1=2,181$

$$\text{CaO} = \frac{1,025 \cdot 53,85 + 0,156 \cdot 1,4 + 1 \cdot 53,07}{2,181} = 49,74\%;$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{1,025 \cdot 1,13 + 0,156 \cdot 32,72 + 1 \cdot 29,78}{2,181} = 16,53\%;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1,025 \cdot 0,29 + 0,156 \cdot 25,88 + 1 \cdot 3,27}{2,181} = 3,49\%;$$

По аналогии рассчитываем оставшийся химический состав и получаем химический состав сырьевой смеси (%):

ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ
23,28	16,53	3,49	4,02	49,74	1,31	0,32	0,78	0,33	0,20	100,00

Расчет химического состава клинкера при известном химическом составе сырьевой смеси производят исключением ППП, для этого определяют значение:

$$K = \frac{100}{100 - \text{ППП}} = \frac{100}{100 - 23,28} = 1,303,$$

которое затем умножают на содержание каждого оксида сырьевой смеси.

Тогда содержание оксидов в клинкере следующее:

$$\text{CaO} = 1,303 \cdot 49,74 = 64,83\%;$$

$$\text{SiO}_2 = 1,303 \cdot 16,53 = 21,54\%;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,303 \cdot 3,49 = 4,55\%;$$

По аналогии рассчитываем оставшийся химический состав и получаем химический состав клинкера (%):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
21,54	4,55	5,24	64,83	1,71	0,42	1.26

Определяем модульный состав клинкера:

$$KH = \frac{\text{CaO} - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2,8\text{SiO}_2}$$

$$KH = \frac{64,83 - (1,65 \cdot 4,55 + 0,35 \cdot 5,24)}{2,8 \cdot 21,54} = 0,92$$

$$n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$n = \frac{21,54}{4,55 + 5,24} = 2,2$$

$$p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$p = \frac{4,55}{5,24} = 0,87$$

Определяем минералогический состав клинкера

$$C_3S = 3,8(3 \cdot KH - 2) \cdot S = 3,8(3 \cdot 0,92 - 2) \cdot 21,54 = 62\%$$

$$C_2S = 8,6(1 - KH) \cdot S = 8,6(1 - 0,92) \cdot 21,54 = 15\%;$$

$$C_3A = 2,65(A - 0,64F) = 2,65(4,55 - 0,64 \cdot 5,24) = 3,2\%;$$

$$C_4AF=3,04F=3,04\cdot5,24=16\%.$$

Определяем количество жидкой фазы, образующейся при обжиге клинкера:

$$L=1,12C_3A+1,35C_4AF+MgO+SO_3, \%;$$

$$L=1,12\cdot3,2+1,35\cdot16+1,31+0,32=28,6\%$$

Выполненные расчеты сырьевых смесей показали следующее (табл. 4):

1. На основе **3-х компонентной сырьевой смеси** с использованием относительно чистого известняка (проба №1 $SiO_2=1,12\%$), нефелинового шлама, отмытого до $R_2O=1,95\%$, и красной глины - на *жидком топливе* получают клинкера с повышенным содержанием в них **$R_2O=1,26-1,30\%$** (смеси №1-2). Расход нефелинового шлама составляет 45-47%.

2. Использование *твердого топлива* позволяет снизить содержание щелочей в клинкере (за счет присадки золы) до нормируемой величины - 1,18-1,20% (смеси №3-4). Расход нефелинового шлама снижается до 40-42%.

3. При использовании известняков (пробы №2-3) с повышенным содержанием $SiO_2=3,0-4,0\%$ возможно на основе 3-х компонентной сырьевой смеси (сырьевые смеси №5-8) получение клинкеров, удовлетворяющих требованиям стандарта по R_2O при работе, *как на мазуте, так и на угле*. При этом содержание щелочей в нефелиновом шламе должно быть не более 1,95%. Это обеспечивает удовлетворительный минералогический состав клинкера: $C_3S=62\%$; $C_3A=3,8-6,7\%$ и умеренное содержание щелочных оксидов в клинкере: 1,14-1,20% - на мазуте и 1,05-1,13% - на угле. *Расход нефелинового шлама на 1 т клинкера составляет: на мазуте: 40,50 – 42,70%; на угле: 34,17-36,66%.*

Для снижения содержания щелочных оксидов в клинкере и возможности использования в качестве сырьевого компонента

высокощелочного нефелинового шлама выполнены расчеты 4-х компонентных сырьевых смесей с использованием кремнеземистой добавки - кварцитов Антоновского месторождения.

При расчете четырехкомпонентной сырьевой смеси следует задаваться тремя характеристиками состава портландцемента: коэффициентом насыщения, силикатным и глиноземным модулями.

Выбираем исходные материалы для сырьевой смеси и формируем их химический состав (%).

	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ
Известняк №1	42,42	1,12	0,29	0,49	53,56	1,2	0,22	0,05	0,07	0,04	99,46
Глина красная	11,49	32,72	25,88	26,31	1,4	0,45	0,25	0,3	0,15	1,05	100
Нефелиновый шлам №3 отм	5,24	29,66	3,26	4,14	52,86	1,55	0,44	1,55	0,61	0,3	99,61
Кварциты	0,44	95,58	0,28	1,52	1,25	0,5	0,19	0,04	0,02	0	99,82

Осуществляем пересчет на 100% химического состава компонентов аналогично расчетам 3-хкомпонентной сырьевой смеси.

	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ
Известняк №1	42,65	1,13	0,29	0,49	53,85	1,21	0,22	0,05	0,07	0,04	100
Глина красная	11,49	32,72	25,88	26,31	1,4	0,45	0,25	0,3	0,15	1,05	100
Нефелиновый шлам №3 отм	5,26	29,78	3,27	4,16	53,07	1,56	0,44	1,56	0,61	0,30	100
Кварциты	0,44	95,75	0,28	1,52	1,25	0,50	0,19	0,04	0,02	0,00	100

Задаемся значениями $KH=0,92$; $n=2,2$ и $p=0,94$.

C_1 , S_1 , A_1 , F_1 - условное обозначение окислов известняка №1;

C_2 , S_2 , A_2 , F_2 - условное обозначение окислов красной глины;

C_3 , S_3 , A_3 , F_3 - условное обозначение окислов нефелинового шлама №3 отмытого.

C_4 , S_4 , A_4 , F_4 - условное обозначение окислов кварцитов.

Определение x в.ч. карбонатной породы, y в.ч. глинистой породы, z нефелиновых шламов и l в.ч. кварцитов.

$$a_1 = 2,8 \cdot S_1 \cdot KH + 1,65 \cdot A_1 + 0,35 \cdot F_1 - C_1$$

$$b_1 = 2,8 \cdot S_2 \cdot KH + 1,65 \cdot A_2 + 0,35 \cdot F_2 - C_2$$

$$c_1 = 2,8 \cdot S_3 \cdot KH + 1,65 \cdot A_3 + 0,35 \cdot F_3 - C_3$$

$$d_1 = C_4 - 2.8 * S_4 * KH - 1.65 * A_4 - 0.35 * F_4$$

$$a_1 = 2.8 * 1.13 * 0.92 + 1.65 * 0.29 + 0.35 * 0.49 - 53.85 = -50.30$$

$$b_1 = 2.8 * 32.72 * 0.92 + 1.65 * 25.88 + 0.35 * 26.31 - 1.4 = 134.80$$

$$c_1 = 2.8 * 29.78 * 0.92 + 1.65 * 3.27 + 0.35 * 4.16 - 53.07 = -24.30$$

$$d_1 = 1.25 - 2.8 * 95.75 * 0.92 - 1.65 * 0.28 - 0.35 * 1.52 = -246.40$$

$$a_2 = n * A_1 + n * F_1 - S_1$$

$$a_3 = p * F_1 - A_1$$

$$b_2 = n * A_2 + n * F_2 - S_2$$

$$b_3 = p * F_2 - A_2$$

$$c_2 = n * A_3 + n * F_3 - S_3$$

$$c_3 = p * F_3 - A_3$$

$$d_2 = S_4 - n * A_4 - n * F_4$$

$$d_3 = A_4 - p * F_4$$

$$a_2 = 2.2 * 0.29 + 2.2 * 0.49 - 1.13 = 0.60$$

$$a_3 = 0.94 * 0.49 - 0.29 = 0.17$$

$$b_2 = 2.2 * 25.88 + 2.2 * 26.31 - 32.72 = 82.10$$

$$b_3 = 0.94 * 26.31 - 25.88 = -1.15$$

$$c_2 = 2.2 * 3.27 + 2.2 * 4.16 - 29.78 = -13.43$$

$$c_3 = 0.94 * 4.16 - 3.27 = 0.63$$

$$d_2 = 95.75 - 2.2 * 0.28 - 2.2 * 1.52 = 91.79$$

$$d_3 = 0.28 - 0.94 * 1.52 = -1.15$$

Определяем соотношение между компонентами:

$$x = \frac{d_1(b_2c_3 - b_3c_2) + d_2(b_3c_1 - b_1c_3) + d_3(b_1c_2 - b_2c_1)}{a_1(b_2c_3 - b_3c_2) + a_2(b_3c_1 - b_1c_3) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)} = 12.8$$

$$y = \frac{a_1(d_2c_3 - d_3c_2) + a_2(d_3c_1 - d_1c_3) + a_3(d_1c_2 - d_2c_1)}{a_1(b_2c_3 - b_3c_2) + a_2(b_3c_1 - b_1c_3) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)} = 1.82$$

$$z = \frac{a_1(b_2d_3 - b_3d_2) + a_2(b_3d_1 - b_1d_3) + a_3(b_1d_2 - b_2d_1)}{a_1(b_2c_3 - b_3c_2) + a_2(b_3c_1 - b_1c_3) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)} = 4,5$$

Следовательно, в сырьевой смеси на 1 в.ч. кварцитов приходится 4,5 в.ч. нефелинового шлама №3 отмытого, 12,8 в.ч. известняка №1 и 1,82 в.ч. красной глины. В процентном количестве это составит:

$$\text{Известняк №1} = \frac{12,8 \cdot 100}{12,8 + 1,82 + 4,5 + 1} = 63,63\%$$

$$\text{Красная Глина} = \frac{1,82 \cdot 100}{12,8 + 1,82 + 4,5 + 1} = 9,03\%$$

$$\text{Нефелиновый шлам №3 отм} = \frac{4,5 \cdot 100}{12,8 + 1,82 + 4,5 + 1} = 22,36\%$$

$$\text{Кварциты} = \frac{1 \cdot 100}{12,8 + 1,82 + 4,5 + 1} = 4,97\%$$

Формулы смешения сырьевых компонентов:

$$\text{CaO} = \frac{x C_1 + y C_2 + z C_3 + C_4}{x + y + z + 1}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{x A_1 + y A_2 + z A_3 + A_4}{x + y + z + 1}$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{x S_1 + y S_2 + z S_3 + S_4}{x + y + z + 1}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{x F_1 + y F_2 + z F_3 + F_4}{x + y + z + 1} \quad \text{и т. д.}$$

Подставим числовые значения в формулы, учитывая, что $x+y+z+1=20,12$

$$\text{CaO} = \frac{12,8 \cdot 53,85 + 1,82 \cdot 1,4 + 4,5 \cdot 53,07 + 1 \cdot 1,25}{20,12} = 46,13\%;$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{12,8 \cdot 1,13 + 1,82 \cdot 32,72 + 4,5 \cdot 29,78 + 1 \cdot 95,75}{20,12} = 15,27\%;$$

$$Al_2O_3 = \frac{12,8 \cdot 0,29 + 1,82 \cdot 25,88 + 4,5 \cdot 3,27 + 1 \cdot 0,28}{20,12} = 3,36\%;$$

По аналогии рассчитываем оставшийся химический состав и получаем химический состав сырьевой смеси (%):

ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ
29,49	15,27	3,36	3,58	46,13	1,10	0,24	0,47	0,19	0,17	100,00

Расчет химического состава клинкера при известном химическом составе сырьевой смеси производят исключением ППП, для этого определяют значение:

$$K = \frac{100}{100 - ППП} = \frac{100}{100 - 29,49} = 1,418,$$

которое затем умножают на содержание каждого оксида сырьевой смеси.

Тогда содержание оксидов в клинкере следующее:

$$CaO = 1,418 \cdot 46,13 = 65,43\%;$$

$$SiO_2 = 1,418 \cdot 15,27 = 21,65\%;$$

$$Al_2O_3 = 1,418 \cdot 3,36 = 4,77\%;$$

По аналогии рассчитываем оставшийся химический состав и получаем химический состав клинкера (%):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O
21,65	4,77	5,07	65,43	1,56	0,34	0,83

Определяем модульный состав клинкера:

$$KH = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}{2,8SiO_2}$$

$$KH = \frac{65,43 - (1,65 \cdot 4,77 + 0,35 \cdot 5,07)}{2,8 \cdot 21,65} = 0,92$$

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

$$n = \frac{21,65}{4,77 + 5,07} = 2,20$$

$$p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

$$p = \frac{4,77}{5,07} = 0,94$$

Определяем минералогический состав клинкера

$$C_3S = 3,8(3 \cdot KH - 2) \cdot S = 3,8(3 \cdot 0,92 - 2) \cdot 21,65 = 63\%$$

$$C_2S = 8,6(1 - KH) \cdot S = 8,6(1 - 0,92) \cdot 21,65 = 15\%;$$

$$C_3A = 2,65(A - 0,64F) = 2,65(4,77 - 0,64 \cdot 5,07) = 4,1\%;$$

$$C_4AF = 3,04F = 3,04 \cdot 5,07 = 15\%.$$

Определяем количество жидкой фазы, образующейся при обжиге клинкера:

$$L = 1,12C_3A + 1,35C_4AF + MgO + SO_3, \%$$

$$L = 1,12 \cdot 4,1 + 1,35 \cdot 15 + 1,56 + 0,34 = 28,2\%$$

Полученные расчеты показали следующее (табл. 5):

1. Применение в составе сырьевой смеси кремнеземистой корректирующей добавки позволяет использовать в производстве цемента нефелиновые шламы с повышенным количеством щелочных оксидов - $R_2O > 1,85\%$ и получать клинкера с заданным содержанием R_2O . В табл. 5 приведены составы сырьевых смесей для получения клинкеров с содержанием $R_2O = 0,84\%$, пригодного в производстве цемента с добавкой до 20% нефелинового шлама, содержащего 2,5% R_2O .

2. В зависимости от вида технологического топлива при одинаковых модульных характеристиках клинкера (например, $KH=0,92$; $n=2,2$) изменяется расход сырьевых материалов следующим образом:

Показатели	Количество щелочных оксидов в нефелиновом шламе, %			
	$R_2O=1,95$	$R_2O=2,00$	$R_2O=2,25$	$R_2O=2,50$
<i>Технологическое топливо</i>	мазут			
Расход сырьевых материалов, %:	<i>с/см №9</i>	<i>с/см №12</i>	<i>с/см №13</i>	<i>с/см №15</i>
- известняк №1	60,79	61,66	64,03	65,56
- нефелиновый шлам	26,06	25,18	21,92	19,58
- глина красная	8,75	8,62	8,74	8,98
- кварциты	4,40	4,54	5,31	5,87
Содержание C_3A , %	3,4	3,5	3,8	3,8
<i>Технологическое топливо</i>	уголь			
Расход сырьевых материалов:			<i>с/см №14</i>	
- известняк №1			67,41	
- нефелиновый шлам			21,29	
- глина красная			7,23	
- кварциты			4,07	
Содержание C_3A , %			5,7	

Примечание: Содержание R_2O в клинкере составляет 0,84%; расход нефелинового шлама - 19-26%.

3. Из вышеприведенной таблицы видно, что с увеличением содержания R_2O в нефелиновом шламе с 1,95 до 2,5% его расход снижается на 6,5% при одновременном повышении расхода известняка на 4,9% и кварцитов – на 1,5%.

4. Отмечено, что при работе на мазуте содержание алюминатов кальция в клинкере невысокое и не превышает 4%. Это связано с низким глиноземным модулем нефелинового шлама (0,78-0,93) и красной глины (0,98). Поэтому для получения клинкера с более высоким содержанием $C_3A>4\%$ обжиг клинкера необходимо производить с использованием твердого топлива. В производстве цемента используется Кузнецкий уголь. Зола, образующаяся при сжигании данного угля, является «кислой» (см. табл. 1) и содержит значительное количество $Al_2O_3=24,81\%$; при этом глиноземный модуль ее довольно высокий - 3,5. Это позволяет повысить количество C_3A в клинкере до 5 – 5,5% (с/смесь №14).

5. Замена красной глины на пеструю, характеризующуюся более высоким значением $p=1,02$, позволяет несколько повысить содержание C_3A в клинкере: на мазуте - до 4,1% на угле – до 6,0% (табл. 6, с/смеси №16-19).

При расчете 3-х компонентных смесей с использованием пестрой глины (табл. 7, с/см №20-22) получаемые клинкера, так же, как и на красной глине, характеризуются достаточно высоким содержанием щелочных оксидов: 1,23% - на мазуте и 1,15-1,18% - на угле.

В табл. 8 приведены расчеты 4-х компонентных сырьевых смесей для получения клинкера с содержанием $R_2O=1,0-1,17\%$, пригодного в производстве бездобавочного цемента, а также цемента с добавкой нефелинового шлама в комплексе с низкощелочными минеральными добавками.

Показано, что с повышением количества щелочей в клинкере до 1,0-1,17% расход нефелинового шлама возрастает до 25 – 41% (в зависимости от количества щелочей в исходном нефелиновом шламе).

Показатели	Количество щелочных оксидов в нефелиновом шламе, %			
	$R_2O=1,95$	$R_2O=2,00$	$R_2O=2,25$	$R_2O=2,50$
<i>Технологическое топливо</i>	мазут			
Расход сырьевых материалов, %:	<i>с/см №24</i>	<i>с/см №26</i>	<i>с/см №28</i>	<i>с/см №32</i>
- известняк №1	50,27	52,00	55,71	58,52
- нефелиновый шлам	41,14	39,23	34,14	30,14
- глина красная	7,54	7,38	7,57	7,49
- кварциты	1,05	1,39	2,58	3,85
Содержание C_3A , %	3,2	3,5	3,9	3,6
Содержание R_2O в клинкере, %	1,16	1,16	1,16	1,16
<i>Технологическое топливо</i>	уголь			
Расход сырьевых материалов:			<i>с/см №30</i>	
- известняк №1			59,34	
- нефелиновый шлам			33,38	
- глина красная			5,74	
- кварциты			1,53	
Содержание C_3A , %			5,8	
Содержание R_2O в клинкере, %			1,17	

При работе на мазуте получают клинкера с пониженным содержанием $C_3A=3,2 - 4,0\%$. Максимальное содержание C_3A в клинкере –

6% получается только при использовании твердого топлива, либо с использованием второй высокоалюминатной корректирующей добавки, что нежелательно, так как усложняет технологический процесс подготовки сырьевой смеси.

Вместе с тем, практический опыт показывает, что низкоалюминатные клинкера достаточно хорошо обжигаются, характеризуются высокой прочностью и морозостойкостью, а также, согласно классификации американского нефтяного института API, цементы, получаемые на основе данных клинкеров, относятся к высокосульфатостойким.

Выводы к разделу 3.1.1

1. При использовании в качестве сырьевого компонента высокощелочного нефелинового шлама с $R_2O \geq 1,95\%$ 3-х компонентная сырьевая смесь (известняк, нефелиновый шлам и глина) не обеспечивает оптимальный уровень щелочей в клинкере – не более 1,2%
2. Использование 4-х компонентной сырьевой смеси позволяет поддерживать необходимый уровень щелочей в клинкере при любом содержании R_2O в нефелиновом шламе.
- Для получения цемента с минеральной добавкой (до 20% отвального нефелинового шлама с $R_2O = 2,50\%$) содержание R_2O в клинкере должно быть не более 0,85%. При этом расход нефелинового шлама составляет 20 – 25%; расход кварцитов 4 -5%
- Для получения бездобавочного цемента содержание R_2O в клинкере может быть увеличено до 1,15 – 1,18%. При этом расход нефелинового шлама составит 30 – 35%; расход кварцитов 1 – 3%.

3. Оптимальными модульными характеристиками клинкера являются

$$KH = 0,93 \pm 0,01; \quad n = 2,2 \pm 0,1; \quad p = 0,9 - 1,0.$$

Это обеспечивает получение следующего минерального состава клинкера:

На мазуте:

$$C_3S = 62 - 66\%; \quad C_2S = 10 - 15\%;$$

$$C_3A = 3 - 4\%; \quad C_4AF = 15 - 16\%$$

На угле:

$$C_3S = 62 - 66\%; \quad C_2S = 10 - 15\%;$$

$$C_3A = 5 - 6\%; \quad C_4AF = 13 - 14\%$$

Таблица 4

Составы 3-х компонентных сырьевых смесей и клинкеров, рассчитанные с использованием известняков №1, 2 и 3, нефелинового шлама и красной глины

№ смеси	Вещественный состав, %			Расход сырья, т/т.кл.			Химический состав сырьевой смеси / клинкера, %									Модульный состав клинкера			Минералогический состав клинкера, %				Кол жид. фазы %	Коэф уст обма зки	Коэф спека емос ти		
	Изв-к	Нефелин шлам	Глина красная	Изв-к	Нефелин шлам	Глина красная	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O/ R ₂ O	КН	п	р	C3S	C2S	C3A	C4AF					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
	№1	№3 отм		№1	№3 отм		на мазуте																				
1	46,99	45,84	7,17	0,61	0,60	0,09	23,28	16,53	3,49	4,02	49,74	1,31	0,32	0,78	0,33	0,92	2,2	0,87	62	15	3,2	16	28,6	32,6	0,60		
							-	21,54	4,55	5,24	64,83	1,71	0,42	1,26													
2	46,17	47,31	6,52	0,60	0,61	0,09	22,93	16,74	3,37	3,91	50,06	1,32	0,33	0,78	0,33	0,92	2,3	0,86	63	15	3,0	15	27,7	31,6	0,63		
							-	21,73	4,37	5,07	64,96	1,71	0,42	1,29													
	№1	№3 отм		№1	№3 отм		на угле																				
3	54,13	40,21	5,66	0,69	0,52	0,07	25,86	14,44	2,94	3,43	50,57	1,30	0,31	0,67	0,29	1,10	2,27	0,86	62	15	5,2	14	28,8	32,0	0,59		
							-	21,39	4,98	4,74	65,00	1,81	0,40	1,18		0,92	2,20	1,05									
4	53,33	41,66	5,01	0,68	0,53	0,06	25,52	14,65	2,81	3,31	50,90	1,31	0,31	0,69	0,29	1,10	2,39	0,85	62	15	5,0	14	27,9	31,0	0,62		
							-	21,58	4,81	4,57	65,12	1,81	0,40	1,20		0,92	2,30	1,05									
	№2	№3 отм		№2	№3 отм		на мазуте																				
5	50,70	42,70	6,60	0,67	0,56	0,09	24,10	16,35	3,56	3,87	49,33	0,99	0,36	0,72	0,32	0,92	2,20	0,92	62	15	3,8	16	28,2	32,5	0,60		
							-	21,54	4,69	5,10	65,00	1,30	0,48	1,22													
							на угле																				
6	58,30	36,66	5,04	0,76	0,48	0,07	26,76	14,26	3,02	3,26	50,09	0,93	0,35	0,62	0,28	1,10	2,27	0,93	62	15	5,9	14	28,4	31,9	0,59		
							-	21,39	5,14	4,58	65,18	1,34	0,46	1,13		0,92	2,20	1,12									
	№3	№3 отм		№3	№3 отм		на мазуте																				
7	53,52	40,49	5,99	0,71	0,54	0,08	24,63	16,21	3,66	3,71	49,08	0,97	0,31	0,67	0,29	0,92	2,20	0,99	62	15	4,5	15	28,2	32,3	0,59		
							-	21,50	4,85	4,92	65,12	1,29	0,41	1,14													
							на угле																				
8	61,48	34,17	4,35	0,81	0,45	0,06	27,35	14,11	3,14	3,08	49,80	0,91	0,30	0,57	0,25	1,10	2,27	1,02	62	15	6,7	13	28,4	31,7	0,58		
							-	21,35	5,33	4,38	65,32	1,33	0,39	1,05		0,92	2,20	1,22									

Примечание: 1. Известняки №1, 2 и 3 различаются степенью окремненности, равной SiO₂=1,12%; 2,93% и 4,10%, соответственно.

2. Нефелиновый шлам №3 отмытый содержит R₂O=1,95% (в пересчете на Na₂O).

Таблица 5

Составы 4-х компонентных сырьевых смесей и клинкеров (с R₂O не более 0,85%), рассчитанные с использованием известняка №1, нефелиновых шламов, красной глины и кварцитов

№ смеси	Вещественный состав, %			Расход сырья, т/т.кл.			Химический состав сырьевой смеси / клинкера, %									Модульный состав клинкера			Минералогический состав клинкера, %				Кол жид. фазы %	Коэф уст обмена	Коэф спекания	
	Изв-к №1	Неф. шлам	Глина	Изв-к №1	Неф. шлам	Глина	шп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O/R ₂ O	КН	п	р	C3S	C2S	C3A	C4AF				
			Кварцит																							
1	2	3		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
	Неф шлам №3 отм, R ₂ O=1.95%						на мазуте																			
9	60,79	26,06	8,75	0,85	0,36	0,12	28,33	15,52	3,30	3,75	46,75	1,20	0,28	0,46	0,21	0,92	2,20	0,88	63	15	3,4	16	28,2	32,7	0,60	
			4,40			0,06	-	21,66	4,61	5,23	65,23	1,68	0,39	0,84												
10	61,07	26,17	7,80	0,85	0,37	0,11	28,34	15,79	3,06	3,51	46,95	1,20	0,28	0,46	0,21	0,92	2,40	0,87	64	15	3,0	15	26,5	30,8	0,65	
			4,96			0,07	-	22,03	4,28	4,90	65,53	1,68	0,39	0,84												
11	61,08	26,18	8,55	0,85	0,37	0,12	28,43	15,31	3,26	3,70	46,96	1,20	0,28	0,46	0,21	0,94	2,20	0,88	67	11	3,3	16	27,9	31,6	0,64	
			4,20			0,06	-	21,39	4,55	5,17	65,61	1,68	0,39	0,84												
	Неф шлам №2 отм, R ₂ O=2.00%						на мазуте																			
12	61,66	25,18	8,62	0,87	0,35	0,12	28,75	15,43	3,31	3,70	46,50	1,15	0,27	0,47	0,20	0,92	2,20	0,90	63	15	3,5	16	28,2	32,7	0,60	
			4,54			0,06	-	21,65	4,65	5,19	65,27	1,66	0,37	0,84												
	Неф шлам №1 отм, R ₂ O=2.25%						на мазуте																			
13	64,03	21,92	8,74	0,91	0,31	0,12	29,54	15,26	3,32	3,62	46,07	1,11	0,24	0,47	0,19	0,92	2,20	0,92	63	15	3,8	16	28,2	32,7	0,60	
			5,31			0,08	-	21,67	4,71	5,14	65,38	1,57	0,34	0,84												
	Неф шлам №1 отм, R ₂ O=2.25%						на угле																			
14	67,41	21,29	7,23	0,93	0,29	0,10	30,77	13,44	2,91	3,19	47,52	1,13	0,24	0,45	0,18	1,11	2,20	0,91	62	15	5,7	14	28,5	32,15	0,59	
			4,07			0,06	-	21,51	5,11	4,66	65,49	1,68	0,33	0,84		0,92	2,20	1,10								
	Неф шлам №1, R ₂ O=2.5%						на мазуте																			
15	65,56	19,58	8,98	0,94	0,28	0,13	30,06	15,15	3,29	3,60	45,71	1,10	0,25	0,46	0,19	0,92	2,20	0,91	63	15	3,8	16	28,2	32,7	0,60	
			5,87			0,08	-	21,66	4,70	5,15	65,35	1,57	0,36	0,84												

Примечание: - Использование нефелиновых шламов разной щелочности (1,95; 2,00, 2,25 и 2,5) Для получения ПЦ 400-Д20 R₂O в клинкере должно быть не более 0,85% при использовании в качестве а.м.д. – 20% нефелинового шлама с R₂O=2,5%.

- Смесей №9-11 – с неф. шламом 1,95%R₂O – отличаются силикат и КН при близком содержание ж. фазы = 26,5-28%. Расход сырья – 1,395т/1т клинкера

- Смесей №12 – с нефелиновым шламом 2,00%R₂O Расход сырья – 1,403 т на 1т клинкера

- Смесь №13 и 14 – с нефелиновым шламом 2,25% без присадки и с присадкой золы Расход сырья – 1,419т/1т клинкера – на мазуте и 1,374т/1т клинкера - на угле.

- Смесь №15 – с нефелиновым шламом 2,5R₂O Расход сырья – 1,430 т на 1т клинкера

Таблица 6

Составы 4-х компонентных сырьевых смесей и клинкеров ($R_2O = 0,83-1,18\%$), рассчитанные с использованием известняка №1, нефелинового шлама ($R_2O=2,25\%$), *пестрой* глины и кварцитов

№ смеси	Вещественный состав, %			Расход сырья, т/т.кл.			Химический состав сырьевой смеси / клинкера, %									Модульный состав клинкера			Минералогический состав клинкера, %				Кол жид. фазы %	Коэф уст обмазки	Коэф спека емости	
	Изв-к №1	Неф. шлам	Глина	Известняк №1	Неф. шлам	Глина	пшп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O/ R ₂ O	КН	п	р	C3S	C2S	C3A	C4AF				
			Кварцит			Кварцит																				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
	Неф шлам №1 отм, R ₂ O=2.25%						на мазуте																			
16	63,63	22,36	9,03	0,90	0,32	0,13	29,49	15,27	3,36	3,58	46,13	1,10	0,24	0,47	0,19	0,92	2,20	0,94	63	15	4,1	15	28,2	32,6	0,59	
			4,97			0,07	-	21,65	4,77	5,07	65,43	1,56	0,34	0,83												
17	54,95	35,12	7,17	0,75	0,48	0,11	26,32	15,89	3,51	3,71	48,03	1,13	0,25	0,69	0,26	0,92	2,20	0,94	62	15	4,1	1528,5	32,5	0,59		
			2,16			0,03	-	21,57	4,76	5,04	65,18	1,54	0,34	1,17												
	Неф шлам №1 отм, R ₂ O=2.25%						на угле																			
18	67,38	21,28	7,25	0,93	0,29	0,10	30,81	13,54	2,88	3,09	47,54	1,12	0,24	0,44	0,18	1,10	2,27	0,93	62	15	6,0	14	28,5	32,1	0,59	
			4,09			0,06	-	21,48	5,17	4,59	65,48	1,68	0,33	0,84		0,92	2,20	1,13								
19	58,59	34,41	5,86	0,77	0,45	0,08	27,60	14,10	3,00	3,21	49,56	1,16	0,25	0,68	0,25	1,10	2,27	0,94	62	15	6,0	14	28,7	31,9	0,59	
			1,14			0,02	-	21,40	5,16	4,56	65,23	1,65	0,33	1,18		0,92	2,20	1,13								

Таблица 7

Составы 3-х компонентных сырьевых смесей и клинкеров, рассчитанные с использованием известняка №1, нефелиновых шламов и пестрой глины

№ смеси	Вещественный состав, %			Расход сырья, т/т.кл.			Химический состав сырьевой смеси / клинкера, %									Модульный состав клинкера			Минералогический состав клинкера, %				Кол жид. фазы %	Коэф уст обмазки	Коэф спека емости		
	Изв-к	Нефелин шлам	Глина красная	Известняк	Нефелин шлам	Глина красная	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O/ R ₂ O	КН	п	р	C3S	C2S	C3A	C4AF					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
	№3 отм, R ₂ O=1,95%						на мазуте																				
20	47,53	44,95	7,52	0,62	0,59	0,10	23,56	16,47	3,51	3,97	49,60	1,30	0,32	0,73	0,31	0,92	2,2	0,88	62	15	3,4	16	28,6	32,6	0,60		
							-	21,54	4,60	5,19	64,89	1,70	0,42	1,23													
	№3 отм, R ₂ O=1,95%						на угле																				
21	54,54	39,52	5,95	0,70	0,51	0,08	26,07	14,40	2,96	3,39	50,46	1,30	0,31	0,65	0,28	1,10	2,27	0,87	62	15	5,4	14	28,8	32,0	0,59		
							-	21,39	5,02	4,70	65,04	1,81	0,39	1,15		0,92	2,2	1,07									
	№2 отм, , R ₂ O=2,00%						на угле																				
22	55,13	39,21	5,66	0,71	0,51	0,07	26,45	14,31	2,98	3,33	50,23	1,28	0,29	0,68	0,27	1,10	2,27	0,90	62	15	5,6	14	28,8	32,0	0,59		
							-	21,38	5,07	4,65	65,07	1,79	0,37	1,18		0,92	2,2	1,09									

Примечание: 1. Нефелиновый шлам №3 отмытый содержит R₂O=1,95% (в пересчете на Na₂O), №2 отм – 2,00%R₂O.

Таблица 8

Составы 4-х компонентных сырьевых смесей и клинкеров (с R₂O =1,0-1,17%), рассчитанные с использованием известняка №1, нефелиновых шламов, красной глины и кварцитов

№ смеси	Вещественный состав, %			Расход сырья, т/т.кл.			Химический состав сырьевой смеси / клинкера, %									Модульный состав клинкера			Минералогический состав клинкера, %				Кол жид. фазы %	Коэф уст обма зки	Коэф спека емос ти
	Изв-к №1	Неф. шлам	Гли на Квар ци т	Изв-к №1	Неф. шлам	Глина Квар цит	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O/ R ₂ O	КН	п	р	C3S	C2S	C3A	C4AF			
1	2	3		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
	Неф шлам №3 отм, R ₂ O=1.95%						на мазуте																		
3	53,90	35,94	7,96 2,20	0,73	0,48	0,11 0,030	25,81 -	16,02 21,60	3,40 4,58	3,89 5,24	48,24 65,02	1,26 1,69	0,30 0,41	0,61 1,05	0,26	0,92	2,2	0,87	62	15	3,3	16	28,4	32,7	0,60
4	50,27	41,14	7,54 1,05	0,67	0,54	0,10 0,014	24,48 -	16,29 21,57	3,45 4,56	3,96 5,24	49,03 64,92	1,29 1,70	0,31 0,41	0,69 1,16	0,29	0,92	2,2	0,87	62	15	3,2	16	28,5	32,6	0,60
	Неф шлам №2 отм, R ₂ O=2.00%						на мазуте																		
5	55,56	34,05	7,84 2,55	0,76	0,46	0,11 0,035	26,56 -	15,86 21,60	3,40 4,63	3,81 5,18	47,80 65,09	1,23 1,68	0,28 0,39	0,61 1,04	0,24	0,92	2,2	0,89	62	15	3,5	16	28,4	32,6	0,60
6	52,00	39,23	7,38 1,39	0,70	0,52	0,10 0,019	25,28 -	16,11 21,56	3,45 4,62	3,87 5,18	48,56 64,99	1,26 1,68	0,29 0,39	0,69 1,16	0,27	0,92	2,2	0,89	62	15	3,5	16	28,5	32,6	0,60
	Неф шлам №1 отм, R ₂ O=2.25%						на мазуте																		
7	59,79	28,14	8,15 3,92	0,83	0,39	0,11 0,054	28,00 -	15,57 21,62	3,39 4,71	3,68 5,12	46,99 65,26	1,12 1,56	0,25 0,35	0,58 1,01	0,22	0,92	2,2	0,92	63	15	3,8	16	28,3	32,6	0,60
8	55,71	34,14	7,57 2,58	0,76	0,46	0,10 0,035	26,51 -	15,86 21,58	3,46 4,71	3,75 5,10	47,88 65,16	1,13 1,54	0,26 0,35	0,69 1,16	0,25	0,92	2,2	0,92	62	15	3,9	16	28,4	32,5	0,60
	Неф шлам №1 отм, R ₂ O=2.25%						на угле																		
9	63,29	27,12	6,54 3,05	0,85	0,37	0,09 0,04	29,24 -	13,95 21,46	2,94 5,09	3,22 4,66	48,31 65,32	1,14 1,66	0,25 0,33	0,56 1,01	0,21	1,08	2,26	0,91	62	15	5,6	14	28,6	32,1	0,59
30	59,34	33,38	5,74 1,53	0,78	0,44	0,08 0,02	27,81 -	14,07 21,41	2,97 5,13	3,23 4,61	49,41 65,22	1,16 1,66	0,25 0,34	0,67 1,17	0,25	1,10	2,27	0,92	62	15	5,8	14	28,7	32,0	0,59
	Неф шлам №1, R ₂ O=2.5%						на мазуте																		
31	61,86	25,27	7,96 4,92	0,87	0,35	0,11 0,07	28,66 -	15,56 21,81	3,23 4,53	3,54 4,96	46,65 65,38	1,11 1,56	0,26 0,37	0,57 1,01	0,23	0,92	2,3	0,91	63	15	3,6	15	27,4	31,6	0,62
32	58,52	30,14	7,49 3,85	0,81	0,41	0,10 0,053	27,43 -	15,80 21,77	3,28 4,52	3,59 4,94	47,37 65,28	1,13 1,55	0,27 0,37	0,67 1,16	0,26	0,92	2,3	0,92	63	15	3,6	15	27,5	31,6	0,62

3.1.2. Изучение реакционной способности сырьевых смесей

Цель данного эксперимента - исследование влияния вещественного и зернового составов сырьевой смеси, а также добавки фторсодержащего минерализатора на ее реакционную способность.

В связи с этим, на основе проведенных расчетов в лабораторных условиях были приготовлены сырьевые смеси, различающиеся:

- вещественным составом - №24, 17, 32-2, 9 и 15;
- тонкостью помола - № 32-1, 32-2 и 32-3;
- наличием минерализатора - № 17*– с/смесь без CaF_2 и 17- с/смесь с CaF_2 .



Изучение реакционной способности сырьевых смесей проводили на специально приготовленных таблетках, которые обжигали в электрической печи. Начиная с температуры 700°C и до 1450°C , через каждые 100°C отбирали

пробы всех составов для определения содержания свободной извести. Результаты определения $\text{CaO}_{\text{св}}$ приведены в табл.9. Графически реакционная способность сырьевых смесей в зависимости от температуры обжига изображена на рисунках 5 - 6.

Одновременно реакционную способность оценивали по методике Суликовского. Этот метод позволяет количественно определить обжигаемость сырьевых смесей с помощью следующих расчетных коэффициентов:

– **K** – коэффициент обжигаемости, определяемый как отношение общего содержания CaO в клинкере к максимальному содержанию $\text{CaO}_{\text{св}}$, определенному в процессе обжига.

– **L** – коэффициент, определяющий диапазон температур, по которому можно получить представление об оптимальной длине зоны

кальцинирования и клинкерообразования. Определяется, как интервал температур, при которых содержание СаО_{св} в обжигаемой смеси - превышает 10%.

Для расчета величин **K** и **L** использованы данные табл.9 по усвоению СаО в процессе обжига сырьевых смесей и графические кривые (рис.5 - 6).

Результаты проведенных исследований позволяют констатировать следующее:

– В сырьевых смесях на основе нефелинового шлама максимальное содержание извести, наблюдаемое в интервале 1000 - 1100°C - невысокое и колеблется в пределах 16-24%. Это объясняется прежде всего низким количеством известняка в сырьевой смеси (в 1,4-1,6 раза ниже, чем в смеси из традиционных сырьевых материалов), а также высокой реакционной способностью вскрышной глины. Как показано в разделе 1.3, основным минералом Ачинской глины является каолинит - один из самых реакционно-способных глинистых минералов. Его разложение начинается уже при температуре 700°C. В связи с этим, высокоактивный кремнезем каолинита довольно быстро реагирует с образующейся известью и тем самым снижает ее содержание в обжигаемой сырьевой смеси.

– Исследовано **влияние вещественного состава сырьевой смеси** на ее реакционную способность. Показано (рис.6а), что с увеличением содержания щелочных оксидов в нефелиновом шламе с 1,95 до 2,5% снижается его расход при одновременном увеличении количества известняка и кварцитов. Вследствие этого в интервале температур (900-1200°) пропорционально увеличивается и количество несвязанной извести. Однако с повышением температуры до 1300-1400°C кривые реакционной способности смесей сближаются, что указывает на ускорение процесса клинкерообразования в присутствии жидкой фазы.

– Изучено **влияние минерализатора** на реакционную способность нефелинсодержащих сырьевых смесей (рис.6б). Установлено, что в

присутствии CaF_2 количество несвязанной извести в исследуемом интервале от 900 до 1300°C значительно ниже, чем в смеси №17* (без CaF_2). Это свидетельствует о повышенной реакционной способности сырьевой смеси в присутствии плавикового шпата и ускорении твердофазовых реакций образующейся извести с кислотными оксидами алюмосиликатного компонента (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). Отмечено, что в отсутствии минерализатора (с/смесь №17*) кривая реакционной способности смещена в область повышенных температур, что указывает на необходимость поддержания более высокой температуры для полного протекания реакций клинкерообразования.

– Изучено влияние **тонкости помола** сырьевой смеси на ее реакционную способность. На рис.5б показано, что с уменьшением тонкости помола смесей №32-(1-3) с 12 до 5% остатка на сите №008 реакционная способность повышается во всем диапазоне температур. При этом тонкость помола по R_{008} , равная 8%, вероятно, является оптимальной. Дальнейшее снижение R_{008} до 5% целесообразно только при производстве высокомарочных цементов, так как ведет к значительным энергозатратам на помол сырья.

– Расчетные коэффициенты обжигаемости (**K**) исследуемых сырьевых смесей в присутствии минерализатора довольно высокие и составляют 3,10 - 3,79 (табл.9), что свидетельствует об их удовлетворительной спекаемости. Наиболее низкий коэффициент **K** и, соответственно, худшую спекаемость, имеют: смесь №17* (без минерализатора) $K=2,75$ и грубомолотая смесь (№32-1) $K=3,01$.

– Показано, что для исследуемых сырьевых смесей в присутствии минерализатора CaF_2 характерен достаточно узкий диапазон температур, обуславливающий длину зон кальцинирования и клинкерообразования (**L**) – 330-390°C. Причем, процесс декарбонизации начинается при довольно низких температурах 800°C, близких к температуре разложения глинистого

минерала - каолинита. Отсюда повышенная реакционная способность исследуемых сырьевых смесей.

– Для сравнения, в табл.9 и рис.5а приведены результаты исследования реакционной способности сырьевой смеси (X) на основе традиционных материалов (известняк, глина, огарки) с добавкой 0,4% CaF_2 . Показано, что данная смесь спекается гораздо хуже, чем с нефелиновым шламом - коэффициент обжигаемости низкий – 1,49; зона кальцинирования и клинкерообразования достаточно широкая - 450°C . Количество несвязанной извести в интервале температур $900\text{--}1200^\circ$ вдвое выше, чем в сырьевой смеси с нефелиновым шламом. В связи с этим, для полного усвоения извести при обжиге традиционной сырьевой смеси потребуется более длительная выдержка ее в зоне высоких температур.

Учитывая полученные результаты по усвоению извести, был выбран оптимальный режим обжига исследуемых сырьевых смесей для получения клинкера.

Таблица 9

**Результаты усвоения извести при обжиге сырьевых смесей и расчетные
характеристики обжигаемости сырьевых смесей**

Номер сырьевой смеси	Расход неф. шлама %	Модульный состав клинкера			Содержание СаОсв в % при температуре (°С)								Коэффициенты обжигаемости	
		КН	n	p	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1450	К	L, °С
24	41,14	0,92	2,21	0,87	4,62	12,15	16,20	17,16	9,80	4,45	1,20	0,00	3,79	330
17* (без СаF ₂)	35,12	0,92	2,21	0,96	2,70	14,85	21,54	23,79	15,12	6,17	2,04	0,30	2,75	400
17	35,12	0,92	2,22	0,95	4,96	12,95	18,18	18,50	10,29	4,78	1,48	0,16	3,53	340
32-1	30,14	0,91	2,30	0,90	4,23	14,20	19,85	21,67	12,43	5,61	1,82	0,55	3,01	370
32-2	30,14	0,92	2,30	0,92	5,11	13,05	18,00	19,42	11,55	5,11	1,50	0,15	3,37	350
32-3	30,14	0,92	2,30	0,93	5,30	12,14	17,20	17,50	10,14	4,75	1,45	0,00	3,74	330
9	26,06	0,92	2,19	0,90	5,44	13,10	17,82	18,81	9,92	5,28	1,56	0,15	3,47	380
15	19,56	0,92	2,22	0,91	5,60	14,00	20,46	21,12	12,87	5,67	2,81	0,25	3,11	390
X	-	0,92	2,20	1,2	5,76	36,75	44,04	42,11	22,77	7,73	2,53	0,15	1,49	450

Примечание: 1. Смеси расположены в порядке уменьшения количества нефелинового шлама в сырьевой смеси.
 2. Все смеси обжигали в присутствии плавикового шпата, за исключением смеси №17*.
 3. X – сырьевая смесь на основе традиционных сырьевых материалов (известняк, глина, огарки).

Кривые реакционной способности сырьевых смесей

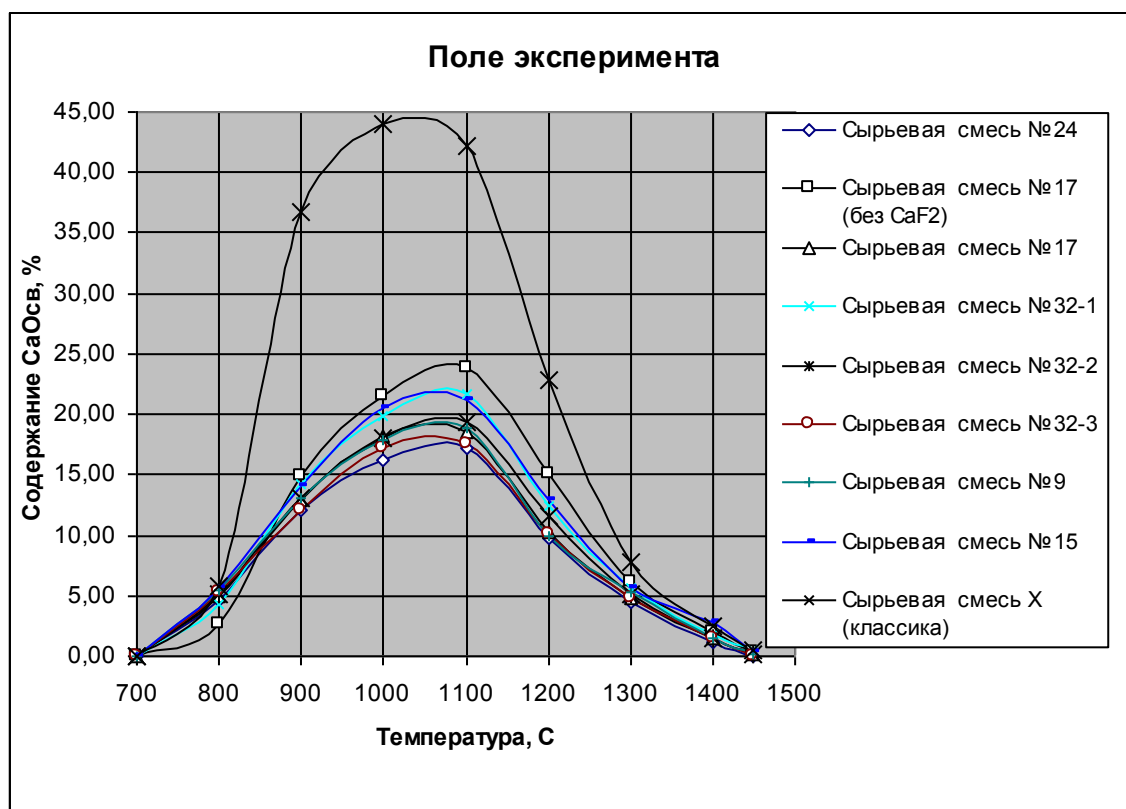


Рис. 5а

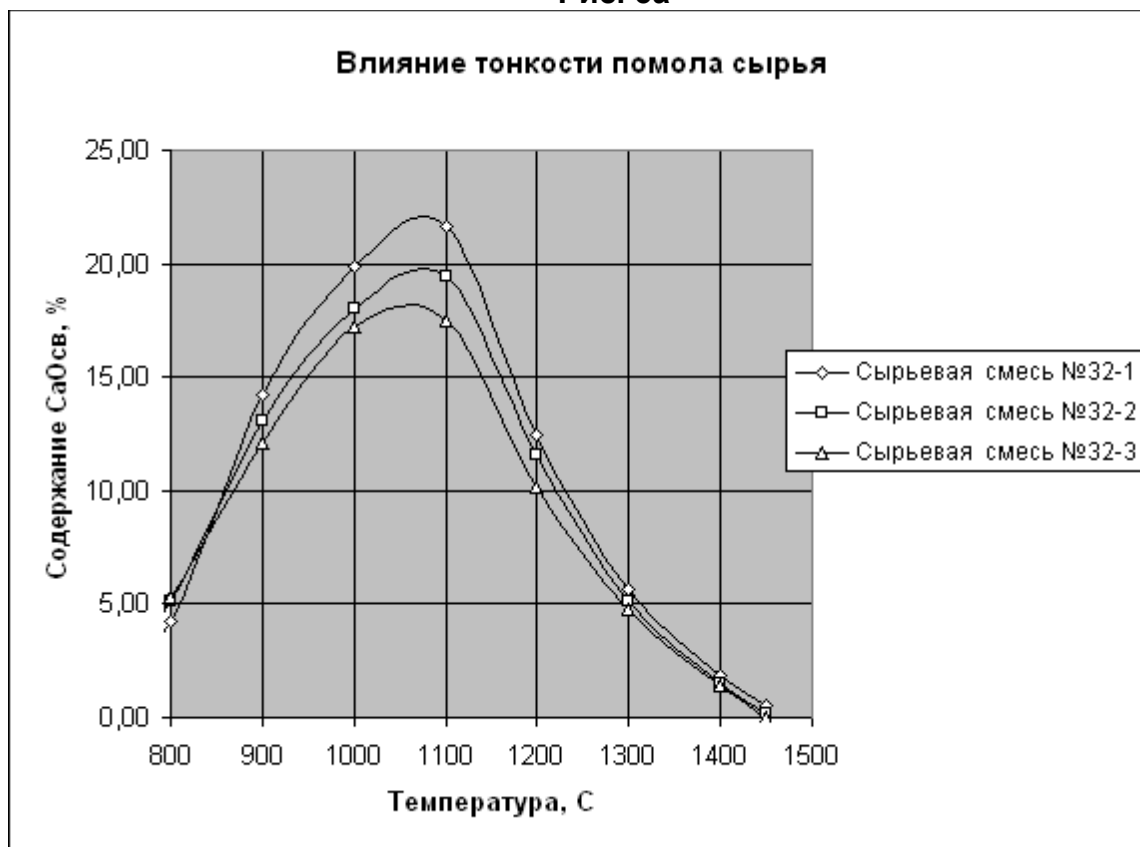


Рис. 5б

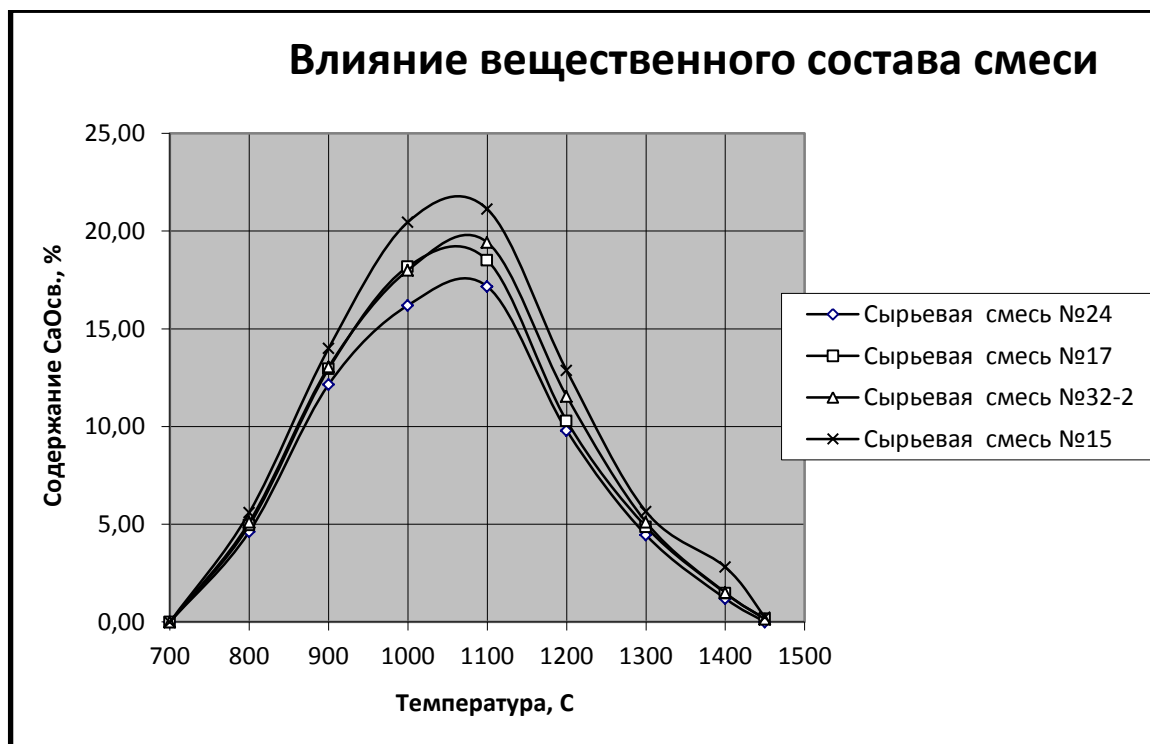


Рис. 6а

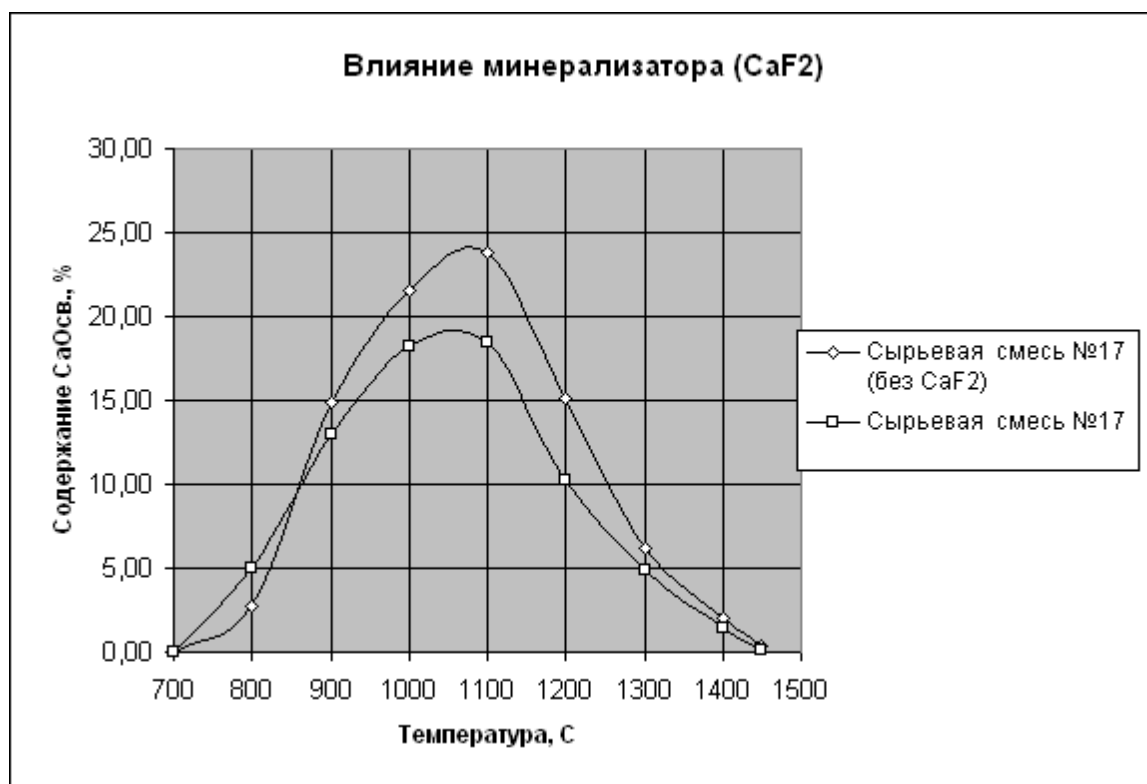


Рис. 6б

3.2. Исследование влияния различных технологических приемов на возгонку щелочных оксидов

Как известно, в процессе обжига клинкера происходит частичная возгонка щелочных оксидов. С этой целью изучено влияние **фторсодержащего минерализатора на возгонку щелочей**. Самым широко применяемым цементными предприятиями минерализатором является плавиковый шпат.

Кроме природного материала в качестве фторсодержащего минерализатора параллельно исследовали техногенный продукт – фторсодержащие отходы производства алюминия – отходы КрАЗа. Данные отходы представляют собой механическую смесь пыли электрофильтров, шлама газоочистки, хвостов флотации и десятиводного сульфата натрия. По данным анализа лаборатории КрАЗа, содержащиеся в отходах фтористые соли представлены в основном криолитом – Na_3AlF_6 с небольшим количеством NaF и AlF_3 .

Были приготовлены сырьевые смеси одного и того же состава с добавками плавикового шпата (с/см №17-1) и отхода КрАЗа (с/см №17-2) в количестве 0,2% в пересчете на фтор, а также контрольная смесь без минерализатора (с/смесь № 17*). Смеси готовили совместным помолом известняка №1, нефелинового шлама (с $\text{R}_2\text{O}=2,25\%$), пестрой глины и кварцитов до $\text{R}_{008}=8\%$. Затем обжигали в электрической печи до полного усвоения свободной извести с выдержкой 30 минут при $t=1450^\circ\text{C}$.

Результаты химического анализа обожженных клинкеров приведены в табл. 10.

Эксперимент показал, что фактическое содержание щелочных оксидов в обожженных клинкерах с плавиковым шпатом и отходом КрАЗа значительно ниже, чем в контрольной смеси (без минерализатора) и составляет соответственно 0,82, 0,87 и 1,00% в пересчете на Na_2O . Следовательно, в присутствии фторсодержащих минерализаторов возгонка

щелочных оксидов возросла в 2 раза по сравнению с контрольным клинкером.

Таблица 10. Влияние минерализаторов на возгонку щелочных оксидов

Показатели	Содержание R ₂ O в обожженных клинкерах, %								
	№17-1 с плавиковым шпатом			№17-2 с отходом КрАЗа			№17* контрольная		
	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O
Расчетное	0,94	0,35	1,17	0,94	0,35	1,17	0,94	0,35	1,17
Фактическое	0,70	0,18	0,82	0,76	0,17	0,87	0,85	0,23	1,00
Кол-во R ₂ O, возгоняемых в процессе обжига, % относит.	26	48	30	19	49	26	10	34	15

Вместе с тем, отмечено, что в присутствии отходов КрАЗа в сырьевой смеси оксиды натрия возгоняются в меньшей степени (19%), чем с добавкой плавикового шпата (26%). Это объясняется наличием значительного количества натрийсодержащих соединений (Na₃AlF₆, NaF, AlF₃ и Na₂SO₄) в составе данных отходов.

Одновременно изучено **влияние тонкости помола сырьевой смеси на возгонку щелочей** в присутствии минерализатора.

Эксперимент проводили на сырьевой смеси №32, состоящей из известняка №1, нефелинового шлама (с R₂O=2,5%), красной глины, кварцитов и плавикового шпата в количестве 0,2% в пересчете на фтор.

Были приготовлены три одинаковые по составу сырьевые смеси №32-1; 32-2 и 32-3, но смолотые до разной тонкости помола - 12, 8 и 5% остатка на сите №008, соответственно. Количество нефелинового шлама в сырьевой смеси составляло 30,14%. При этом расчетное содержание щелочных оксидов в клинкере - 1,16% (в пересчете на Na₂O)

Смолотые сырьевые смеси обжигали в лабораторной электрической печи. Скорость подъема температуры в печи была приближена к заводским условиям и составляла 6°/мин. При t=1450°С смесь выдерживали 30 минут.

Результаты определения содержания R₂O в клинкерах приведены в табл.11. Химическим анализом установлено, что фактическое содержание

щелочных оксидов в обожженных клинкерах составило 0,73-0,88%, что значительно ниже расчетного – 1,16%.

Таблица 11. Влияние тонкости помола сырьевой смеси на возгонку щелочных оксидов

Показатели	Содержание R ₂ O в обожженных клинкерах, %								
	№32-1 R ₀₀₈ =12%			№32-2 R ₀₀₈ =8%			№32-3 R ₀₀₈ =5%		
	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O
Расчетное	0,92	0,36	1,16	0,92	0,36	1,16	0,92	0,36	1,16
Фактическое	0,75	0,20	0,88	0,69	0,16	0,80	0,65	0,12	0,73
Кол-во R ₂ O, возгоняемых в процессе обжига, % относит.	19	44	24	25	56	31	29	67	37

Данные табл. 11 свидетельствуют, что с уменьшением тонкости помола сырьевой смеси - R₀₀₈ с 12 до 5% количество возгоняемых щелочей увеличивается с 24 до 37%. При этом в большей степени возгоняются оксиды калия – 44 - 67% и в меньшей степени - оксиды натрия – 19-29%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что возможными путями снижения щелочных оксидов в клинкерах ОАО «АГК» является оптимальная тонкость помола сырьевой смеси – не более 8% остатка на сите №008 и использование фторсодержащего минерализатора, предпочтительно плавикового шпата. Это позволит снизить содержание R₂O в клинкере на 30-35%.

3.3. Исследование возможности получения клинкеров на основе высокощелочного нефелинового шлама ОАО «АГК»

Основная задача данного эксперимента:

1. Исследовать возможность получения клинкера на основе 3-х и 4-х компонентных сырьевых смесей с использованием нефелинового шлама с повышенным содержанием $R_2O = 1,95; 2,0; 2,25$ и $2,5\%$.
2. Определить качественные характеристики клинкеров рядового состава, полученных на основе высокощелочного нефелинового шлама.

Для проведения исследований выбраны следующие составы сырьевых смесей: 1, 5-7, 9, 11, 13, 15, 17 и 17*, 23, 24, 27, 30, 30, 32-1, 32-2, 32-3 (см. табл.4 – 8)).

Сырьевые смеси заданного химического состава готовили совместным помолом исходных сырьевых материалов в лабораторной мельнице.

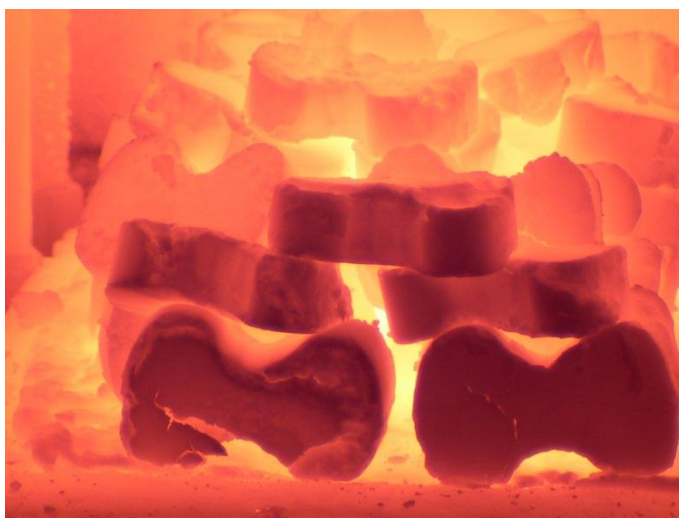




Фото 6. Лабораторный обжиг клинкера

Клинкера получали обжигом прессованных сырьевых смесей в электрической печи с выдержкой в течение 30 минут при $t=1450^{\circ}\text{C}$.

3.3.1. Исследование возможности получения клинкеров на основе 3-х компонентных сырьевых смесей.

Клинкера №1, 5, 6 и 7 получены на основе 3-х компонентных сырьевых смесей (табл.4) с использованием известняков №1, 2 и 3 с разной степенью окремненности ($\text{SiO}_2=1,12; 2,93$ и $4,10\%$), нефелинового шлама с содержанием $\text{R}_2\text{O}=1,95\%$, красной глины и плавикового шпата. Смесь №6 рассчитана с присадкой золы; поэтому в ее состав дополнительно входит 5% золы технологического топлива.

Анализ химического состава полученных клинкеров (табл. 12) показал, что по минералогическому составу они довольно близки и отличаются лишь содержанием C_3A , количество которого колеблется от 3,2 до 5,9%. Фактическое содержание щелочных оксидов в обожженных клинкерах составило 0,94 – 1,05%, что значительно ниже расчетного, равного 1,13 – 1,26%.

На основе полученных клинкеров и природного гипсового камня в количестве 5% были смолоты цементы. Изучение физико-механических свойств цементов проводили по ГОСТ 310.1-3-76 и ГОСТ 310.4-81.

Результаты физико-механических испытаний показали (табл. 13), что независимо от окремненности известняков - полученные цементы характеризуются достаточно высокими прочностными показателями: прочность после пропаривания составляет 29,8 - 31,6 МПа; ранняя прочность в 3-х суточном возрасте нормального твердения (н.т.) – 28,5-30,9 МПа.

Марочная прочность колеблется в более широком пределе от 44 до 49,5 МПа. Отмечено, что с повышением содержания C_3A в клинкерах увеличивается и их марочная прочность.

Одновременно отмечено, что клинкер на основе чистого известняка ($SiO_2=1,12\%$) характеризуется достаточно высоким содержанием $R_2O=1,26\%$, что не удовлетворяет требованиям ГОСТ 10178-85.

Таким образом, установлено, что на основе 3-х компонентной сырьевой смеси возможно получение клинкеров рядового состава с содержанием R_2O не более 1,20% при соблюдении следующих условий:

- использовании окремненного известняка с содержанием SiO_2 не менее 2%;
- использовании в качестве сырьевого компонента отмытого нефелинового шлама до R_2O не более 1,95%;
- работе на твердом топливе.

Получаемые клинкера характеризуется достаточно высокими прочностными характеристиками как после пропаривания (30,7-31,6 МПа), так и через 28 суток н.т. (47-49,5 МПа). На их основе возможно получение бездобавочного цемента, либо цемента с низкощелочной минеральной добавкой (доменный граншлак; золошлаковые отходы Ачинской ТЭЦ).

Таблица 12

**Химико-минералогический состав клинкеров лабораторного обжига, полученных
с использованием сырьевых материалов ОАО «АГК»**

№ кляра	R ₂ O в неф. шламе, %	Расход неф. шлама %	Химический состав, %										R ₂ O в клинкере		Модульный состав			Минералогический состав, %			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F ⁻	CaO своб	факт ичес кое	рас- чет- ное	КН	п	р	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1, изв1	1,95	45,84	21,55	4,57	5,22	64,92	1,69	0,40	0,90	0,26	0,16	0,13	1,07	1,26	0,92	2,20	0,88	62	15	3,2	16
5, изв2	1,95	42,70	21,57	4,72	5,07	65,20	1,25	0,40	0,86	0,25	0,16	0,20	1,02	1,20	0,92	2,20	0,93	62	15	3,9	16
6, изв2 уголь	1,95	36,66	21,33	5,10	4,55	65,31	1,30	0,41	0,79	0,23	0,14	0,38	0,94	1,13	0,92	2,21	1,12	62	15	5,9	14
7 изв 3	1,95	40,49	21,47	4,89	4,94	65,33	1,30	0,39	0,80	0,25	0,15	0,21	0,97	1,14	0,92	2,18	0,99	62	15	4,6	15
9	1,95	26,06	21,69	4,67	5,22	65,30	1,55	0,40	0,49	0,15	0,15	0,15	0,59	0,84	0,92	2,19	0,90	62	15	3,5	16
11	1,95	26,18	21,45	4,53	5,15	65,76	1,64	0,38	0,52	0,16	0,14	0,10	0,63	0,84	0,94	2,22	0,88	66	15	3,2	16
13	2,25	21,92	21,71	4,74	5,10	65,47	1,56	0,35	0,49	0,14	0,15	0,12	0,58	0,84	0,92	2,21	0,93	63	15	4,0	16
15	2,50	19,56	21,68	4,65	5,12	65,63	1,55	0,33	0,50	0,15	0,16	0,25	0,60	0,84	0,92	2,22	0,91	63	15	3,6	16
17* без CaF ₂	2,25	19,56	21,63	4,79	5,01	65,43	1,50	0,35	0,85	0,23	-	0,30	1,00	1,17	0,92	2,21	0,96	63	15	4,2	15
17 гл.пест	2,25	35,12	21,65	4,77	5,00	65,38	1,53	0,34	0,70	0,18	0,16	0,10	0,82	1,17	0,92	2,22	0,95	63	15	4,1	15
23	1,95	35,94	21,60	4,61	5,22	65,26	1,70	0,40	0,59	0,19	0,14	0,16	0,72	1,05	0,92	2,20	0,88	63	15	3,5	16
24	1,95	41,14	21,55	4,54	5,22	64,99	1,68	0,39	0,69	0,20	0,15	0,00	0,82	1,16	0,92	2,21	0,87	62	15	3,3	16
27	2,25	28,14	21,68	4,69	5,09	65,53	1,51	0,36	0,61	0,15	0,15	0,24	0,71	1,01	0,92	2,22	0,92	63	15	3,8	16
30	2,25	33,38	21,47	5,17	4,60	65,39	1,63	0,30	0,70	0,20	0,16	0,18	0,83	1,17	0,92	2,20	1,12	62	15	5,9	14
32-1	2,50	30,14	21,81	4,52	4,95	65,25	1,57	0,37	0,75	0,20	0,16	0,55	0,88	1,16	0,91	2,30	0,90	61	16	3,6	15
32-2	2,50	30,14	21,79	4,53	4,93	65,37	1,52	0,35	0,69	0,16	0,15	0,15	0,80	1,16	0,92	2,30	0,92	63	15	3,6	15
32-3	2,50	30,14	21,76	4,55	4,90	65,41	1,53	0,35	0,65	0,12	0,15	0,00	0,73	1,16	0,92	2,30	0,93	63	15	3,6	15

Таблица 13

**Результаты физико-механических испытаний клинкеров лабораторного обжига, полученных
на основе 3-х компонентных сырьевых смесей**

№ кл- ра	Исход. проба извест няка / вид топлив а	Показатели нефелин. шлама - сырьевого компонента		Показатели клинкера				Норм. густота цем. теста, %	Сроки схватывания, час-мин		В/Ц	Растекае мость цем. р-ра, мм	Прочность после пропаривания, МПа		Прочность при нормальных условиях твердения, МПа			
		R ₂ O, %	Расход, %	C ₃ S	C ₃ A	R ₂ O расче т, %	R ₂ O факт, %		начало	конец			при изгибе	при сжатии	при изгибе		при сжатии	
													1 сут	1 сут	3 сут	28 сут	3 сут	28 сут
1	№1 мазут	1,95	45,84	62	3,2	1,23	1,07	24,50	2-00	4-15	0,39	113	5,4	29,8	4,9	7,1	28,5	44,0
5	№2 мазут	1,95	42,70	62	3,8	1,20	1,02	24,25	2-15	4-35	0,39	114	5,7	30,4	5,2	7,5	29,0	45,3
6	№2 уголь	1,95	36,66	62	5,9	1,13	0,94	24,25	2-15	4-35	0,39	114	5,9	31,6	5,6	7,7	30,9	49,5
7	№3 мазут	1,95	40,49	62	4,5	1,14	0,97	24,30	2-35	4-25	0,39	115	6,0	30,7	5,6	7,6	29,4	47,0

3.3.2. Получение клинкеров на основе 4-х компонентных сырьевых смесей.

С этой целью были приготовлены сырьевые смеси на основе известняка №1, красной глины, кварцитов и нефелиновых шламов – исходных и отмытых с различным содержанием $R_2O=1,95; 2,00; 2,25$ и $2,50\%$. В качестве минерализатора использовали плавиковый шпат в количестве $0,4\%$ по CaF_2 . Тонкость помола сырьевых смесей составляла 8% остатка на сите №008.

Обжиг смесей проводили по указанному выше режиму. Полученные клинкера мололи совместно с гипсом (5% масс.) в лабораторной мельнице до удельной поверхности $300\pm 10\text{ м}^2/\text{кг}$. Полученные цементы подвергали физико-механическим испытаниям по ГОСТ 310.1-3-76 и ГОСТ 310.4-81.

Результаты испытаний, приведенные в табл. 14, свидетельствуют, что полученные цементы характеризуются удовлетворительными физико-механическими показателями, характерными для цементов общестроительного назначения:

- нормальная плотность находится в пределах $24,00-24,75\%$;
- сроки схватывания составляют: начало – 1 час 55 мин – 2 час 35 мин; конец – 4 час – 4 час 45 мин;
- прочностные показатели во все сроки твердения достаточно высокие и составляют: 3-х суточная прочность – $29-35\text{ МПа}$; марочная прочность – $46-54\text{ МПа}$; прочность после ТВО – $29-33\text{ МПа}$.

Установлено влияние вещественного состава сырьевой смеси на прочностные характеристики получаемого цемента. Показано, что снижение расхода нефелинового шлама в сырьевой шихте с 41% (с/см №24) до $19,56\%$ (с/см №15) приводит к повышению марочной прочности цемента на $4,6\text{ МПа}$.

Изучено влияние тонкости помола сырья на качественные характеристики клинкера. В ниже приведенной таблице показано, что клинкер на основе тонкомолотого сырья (с/см №32-3) имеет более высокие прочностные показатели, чем на грубомолотом (с/см №32-1) – прочность

после пропаривания увеличилась на 5,1МПа; марочная прочность – на 6,3МПа.

Показатели	Клинкер №32-1 $R_{008}=12\%$	Клинкер №32-2 $R_{008}=8\%$	Клинкер №32-3 $R_{008}=5\%$
Прочность после пропаривания, МПа	29,4	32,0	34,5
Прочность в 3 суток н.т., МПа	29,2	30,5	33,6
Марочная прочность, МПа	48,0	50,7	54,3

Примечание: $R_{008}=12, 8$ и 5% - тонкость помола сырьевых смесей.

Установлено влияние фтористого минерализатора на физико-механические характеристики клинкера. Показано, что с вводом плавикового шпата в количестве 0,4% по CaF_2 (с/см №17) сроки схватывания удлиняются на 45 минут, прочность после пропаривания возрастает на 3,4МПа, марочная прочность повышается на 2,5МПа по сравнению с клинкером без минерализатора (с/см №17*).

Показатели	Клинкер №17 с минерализатором	Клинкер №17* без минерализатора
Прочность после пропаривания, МПа	32,4	29,0
Прочность в 3 суток н.т., МПа	30,5	27,8
Марочная прочность, МПа	49,6	47,1

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что для получения клинкера на основе высокощелочного нефелинового шлама с $R_2O \geq 1,95\%$ и более целесообразно использовать четырехкомпонентную сырьевую смесь. Применение кварцитов в качестве кремнеземистой корректирующей добавки позволяет регулировать содержание щелочных оксидов в клинкере с одновременным снижением расхода нефелинового шлама. Получаемые клинкера характеризуются довольно высокими прочностными показателями как после пропаривания, так и при нормальных условиях твердения.

Показана высокая эффективность применения фторсодержащего минерализатора при использовании высокощелочного сырья.

Таблица 14

**Результаты физико-механических испытаний клинкеров лабораторного обжига, полученные
на основе 4-х компонентных сырьевых смесей**

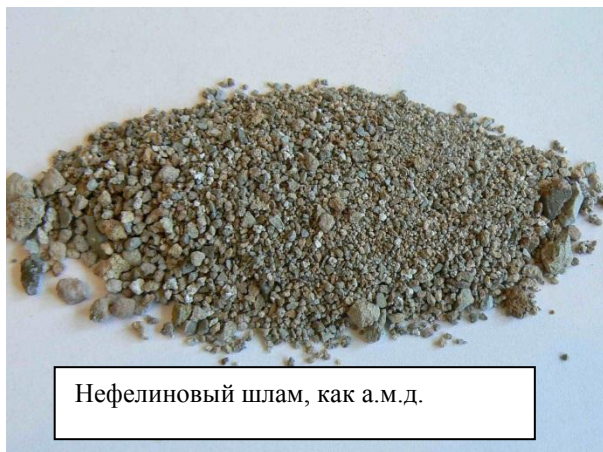
№ кл- ра	Показатели нефелин. шлама-сырьевого компонента		Показатели клинкера				S _{уд} , м ² /кг	Норм. густота цем. теста, %	Сроки схватывания, час-мин		В/Ц	Растекает цем. р-ра, мм	Прочность после пропаривания, МПа		Прочность при нормальных условиях твердения, МПа			
	R ₂ O, %	Расход, %	R ₂ O расчет, %	R ₂ O факт, %	C ₃ S	C ₃ A			начало	конец			при изгибе	при сжатии	при изгибе		при сжатии	
															1 сут	1 сут	3 сут	28 сут
9	1,95	26,06	0,84	0,55	62	3,5	300	24,25	2-20	4-25	0,39	114	5,3	31,5	5,1	7,8	30,2	48,6
11	1,95	26,18	0,84	0,58	66	3,2	300	24,30	2-35	4-25	0,39	115	5,4	33,7	5,2	7,9	31,6	53,1
13	2,25	21,92	0,84	0,56	63	4,0	295	24,00	2-20	4-20	0,39	114	5,4	32,5	5,4	7,8	31,3	50,7
15	2,50	19,56	0,84	0,55	63	3,6	300	24,25	2-20	4-30	0,39	115	5,3	32,0	5,2	7,7	31,0	52,4
17*	2,25	35,12	1,17	1,00	63	4,1	305	24,50	2-05	4-00	0,39	114	4,9	29,0	4,8	7,1	27,8	47,1
17	2,25	35,12	1,17	0,82	63	4,1	300	24,50	2-50	4-45	0,39	113	5,2	32,4	5,2	7,6	30,5	49,6
23	1,95	35,94	1,05	0,72	63	3,5	300	24,25	2-15	4-15	0,39	113	5,1	31,0	5,0	7,6	29,8	49,8
24	1,95	41,14	1,16	0,82	62	3,3	300	24,25	2-10	4-25	0,39	115	5,2	29,5	5,1	7,3	28,7	46,2
27	2,25	28,14	1,01	0,71	63	3,8	305	24,25	2-25	4-25	0,39	114	5,3	32,5	5,1	7,7	31,7	50,7
30	2,25	33,38	1,17	0,89	62	5,9	295	24,00	2-10	4-20	0,39	115	5,2	30,8	5,2	7,9	32,9	53,1
32-1	2,5	30,14	1,01	0,88	63	3,6	300	24,25	2-30	4-45	0,39	115	5,0	29,4	5,0	7,3	29,2	47,0
32-2	2,5	30,14	1,01	0,80	63	3,6	300	24,50	2-05	4-25	0,39	114	5,4	32,0	5,3	7,6	31,5	50,4
32-3	2,5	30,14	1,01	0,73	63	3,6	305	24,25	1-55	4-00	0,39	114	5,8	35,2	5,7	8,1	34,5	54,2

Примечание: 1. Клинкера №32-1, 32-2, и 32-3 получены на сырьевых смесях, смолотых до разной тонкости помола – 12%, 8% и 5% остатка на сите №008.

2. Клинкера №17* - без минерализатора. Остальные клинкера получены с добавкой минерализатора в количестве 0,2% в пересчете на фтор.

3.4. Получение портландцемента с минеральными добавками

С этой целью была обожжена представительная проба клинкера состава №9 с расчетным содержанием $R_2O=0,84\%$. Химико-минералогическая характеристика клинкера приведена в табл.5.



Нефелиновый шлам, как а.м.д.

В качестве активных минеральных добавок использовали нефелиновый шлам с $R_2O=2,5\%$ в количестве 10-20% и доменный гранулированный шлак ЗапСиб в комплексе с нефелиновым шламом в соотношении 1:1. В качестве регулятора сроков схватывания –

природный гипсовый камень в количестве 5%мас.

Химический состав доменного граншлака и гипса приведен в табл.15.

Цементы получали помолем в лабораторной мельнице до остатка на сите №008 - $7\pm0,5\%$. Физико–механические испытания цементов проводили по ГОСТ 310.1-3.76 и ГОСТ 310.4-81.

Результаты испытаний показали следующее:

1. Цементы с минеральными добавками характеризуются удовлетворительными физико-механическими показателями. При этом содержание R_2O в них не превышает норматива (не более 1,20%) и составляет 0,98 – 1,15%.

2. Прочностные показатели цементов с добавкой 10, 15 и 20% нефелинового шлама достаточно высокие и составляют соответственно (табл.16):

- прочность после ТВО – 31,3; 30,4 и 29,7МПа;
- марочная прочность – 47,0; 45,8 и 43,6МПа.

3. Установлено, что с увеличением добавки нефелинового шлама до 20% наблюдается снижение размалываемости клинкера и налипание цемента на шары. В связи с этим изучена возможность использования

комплексной добавки в цемент «нефелиновый шлам + доменный граншлак» в соотношении 3:1. Полученные результаты свидетельствуют, что ввод 5% доменного шлака улучшает размалываемость клинкера в присутствии повышенного количества нефелинового шлама. Прочностные показатели цементов при этом сохраняются на том же уровне (табл.16).



Одновременно изучена возможность получения цемента с а.м.д. при использовании цемента с более высоким содержанием $R_2O = 1,05$ и $1,16\%$ - составы клинкеров №23 и 24 (см. табл. 8). На основе указанных клинкеров были смолоты цементы с минеральными

добавками. Для снижения суммарного содержания R_2O в цементе в составе минеральной добавки часть нефелинового шлама заменяли низкощелочными добавками – доменным граншлаком в количестве 5 и 10%, известняком в количестве 3% и золошлаковыми отходами до 5% от массы цемента. Результаты физико-механических испытаний показали, что использование комплексной добавки позволяет получать цементы с содержанием R_2O не более $1,20\%$ без снижения его качественных показателей (табл.17).

Исследована возможность снижения количества щелочных оксидов в Ачинском цементе за счет **замены части высокощелочного ачинского клинкера - красноярским** с низким содержанием $R_2O=0,60\%$.

Эксперименты проводили при использовании лабораторного ачинского клинкера с повышенным содержанием $R_2O=1,23\%$ (состав №20). К данному клинкеру добавляли 5 и 15% красноярского клинкера, химико-минералогический состав которого приведен в табл.15.

Проведенные физико-механические испытания полученных цементов показали, что подшихтовка ачинского клинкера красноярским - повышает

прочностные показатели получаемого цемента как при пропаривании – на 1-1,5МПа, так и в 28 суток нормального твердения – на 1,5-3,0МПа за счет разной размолоспособности клинкеров и получения цемента оптимального зернового состава. При этом количество вводимого красноярского клинкера зависит от содержания щелочей в исходном (Ачинском) клинкере.

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения портландцементов марки 400 с минеральными добавками.

Их получение возможно:

1) с использованием клинкера с R_2O не более 0,85% и добавки нефелинового шлама в количестве 15 – 20%;

2) на основе клинкера с $R_2O = 1,00 - 1,10\%$ и низкощелочных минеральных добавок (золошлаковых отходов, известняка, доменного граншлака) в комплексе с нефелиновым шламом.

По химическому составу и физико-механическим показателям получаемые цементы удовлетворяют всем требованиям ГОСТ 10178-85, характеризуются высокими прочностными показателями, как при нормальных условиях твердения, так и после пропаривания. Содержание R_2O в данных цементах не превышает 1,20%.

Таблица 15

Химико-минералогический состав красноярского клинкера, доменного шлака ЗапСиб и гипсового камня

Исходный материал	Х и м и ч е с к и й с о с т а в , %												
	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Σ	R ₂ O	CaOсв
Клинкер	0,48	21,58	4,99	4,52	65,05	1,75	0,50	0,28	0,49	0,20	99,84	0,60	0,31
Доменный граншлак	-	35,62	12,55	0,29	36,31	8,15	3,45	0,80	0,62	-	97,79	1,21	-
Гипсовый камень	13,64 t=450°	5,48	0,42	0,59	30,70	4,80	36,55	0,13	0,66	0,10	93,07	0,56	-

КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
0,91	2,27	1,10	60	22	5,6	15

Таблица 16

Результаты физико-механических испытаний цементов с минеральными добавками на основе клинкера с $R_2O=0,84\%$

№ кл- ра	Состав цемента, %			Расчетное содержан ие R ₂ O в цементе, %	Норм. густота цем. теста, %	Сроки схватывания, час-мин		В/Ц	Растекае мость цем. р-ра, мм	Прочность после пропаривания, МПа		Прочность при нормальных условиях твердения, МПа			
	Клинкер + гипс	нефелин. шлам	Доменны й шлак			начал о	конец			при изгибе	при сжатии	при изгибе		при сжатии	
												1 сут	1 сут	3 сут	28 сут
1	100	-	-	0,83	24,25	2-30	4-35	0,39	114	5,2	31,3	5,0	7,8	29,9	48,2
2	90	10	-	0,98	24,25	2-20	4-20	0,39	114	5,2	30,4	4,9	7,7	28,5	47,0
3	85	15	-	1,07	24,50	2-35	4-45	0,39	113	5,1	29,7	5,0	7,6	27,3	45,8
4	80	20	-	1,15	24,50	2-50	5-00	0,40	114	5,0	28,8	4,8	7,4	26,4	43,6
5	80	15	5	1,08	24,25	2-25	4-40	0,39	113	5,1	29,5	4,9	7,3	27,0	45,2
6	80	15	3 отходы ТЭЦ	1,04	24,25	2-35	4-45	0,39	114	5,2	29,0	4,8	7,4	27,7	44,3

Примечание: 1) В качестве вяжущей основы использовали клинкер состава №9 с содержанием $R_2O=0,84\%$.

2) В качестве а.м.д. – нефелиновый шлам с $R_2O=2,5\%$, доменный шлак с $R_2O=1,21\%$ и золошлаковые отходы Ачинской ТЭЦ с $R_2O=0,54\%$.

3) В качестве регулятора сроков схватывания – гипс (Залари) с $R_2O=0,56\%$.

Таблица 17

Результаты физико-механических испытаний цементов с минеральными добавками на основе клинкеров с $R_2O=1,01 - 1,16\%$

№	Состав цемента, %			Расчетное содержан ие R ₂ O в цементе, %	Норм. густота цем. теста, %	Сроки схватывания, час-мин		В/Ц	Растекае мость цем. р-ра, мм	Прочность после пропаривания, МПа		Прочность при нормальных условиях твердения, МПа			
	Клинкер + 5% гипса	нефелин. шлам	Доменны й шлак			начало	конец			при изгибе	при сжатии	при изгибе		при сжатии	
												1 сут	1 сут	3 сут	28 сут
5	100 клинкер №23	-	-	1,01	24,25	2-15	4-15	0,39	113	5,1	31,0	5,0	7,6	29,8	49,8
6	82	13	5	1,18	24,50	2-20	4-25	0,39	113	5,2	31,7	4,9	7,8	28,9	50,7
7	84	13	3 известняк	1,15	24,25	2-05	4-10	0,39	115	5,3	30,0	5,2	7,8	29,0	49,2
7	100 клинкер №24	-	-	1,16	24,25	2-10	4-25	0,39	115	5,2	29,5	5,1	7,3	28,7	46,2
8	80	5	15	1,20	24,50	2-35	4-50	0,40	114	4,9	28,0	4,8	7,1	26,2	44,4
9	80	10	10 золошлак.	1,20	24,75	2-45	4-50	0,40	113	4,8	27,4	4,7	7,0	25,3	43,0

Примечание: 1) В качестве вяжущей основы использовали клинкера состава №23 и 24 с содержанием $R_2O=1,01$ и $1,16\%$.

2) В качестве а.м.д. – нефелиновый шлам с $R_2O=2,5\%$, доменный шлак с $R_2O=1,21\%$ и золошлаковые отходы

Ачинской ТЭЦ с $R_2O=0,54\%$.

3) В качестве регулятора сроков схватывания – гипс Залари с $R_2O=0,56\%$.

Таблица 18

Результаты физико-механических испытаний цементов с минеральными добавками на основе клинкеров с $R_2O=1,01 - 1,23\%$

№	Состав цемента, %			Расчетное содержан ие R ₂ O в цементе, %	Норм. густота цем. теста, %	Сроки схватывания, час-мин		В/Ц	Растекае мость цем. р-ра, мм	Прочность после пропаривания, МПа		Прочность при нормальных условиях твердения, МПа			
	Клинкер Ачинский состав №20	Клинкер Красноярски й	Гипс			начал о	конец			при изгибе	при сжатии	при изгибе		при сжатии	
												1 сут	1 сут	3 сут	28 сут
10	95	-	5	1,23	24,50	2-00	4-15	0,39	113	5,4	29,8	4,9	7,1	28,5	44,0
11	-	95	5	0,60	25,50	2-15	3-50	0,40	112	5,0	28,7	4,8	7,2	27,9	47,0
12	90	5	5	1,16	24,75	2-00	3-50	0,39	112	5,4	30,8	5,0	7,3	29,1	45,5
13	80	15	5	1,10	25,00	2-05	3-30	0,40	115	5,5	31,7	5,1	7,3	29,5	47,4

Заключение

Проведенными исследованиями установлена принципиальная возможность производства ОАО «АГК» цемента общестроительного назначения с использованием высокощелочного нефелинового шлама в качестве сырьевого компонента и активной минеральной добавки.

1. Изучена сырьевая база ОАО «АГК». Показано, что известняки мазульского месторождения по химическому составу довольно однородные и характеризуются высоким средневзвешенным содержанием $\text{CaO} = 52 - 56\%$. Количество SiO_2 в них незначительно и колеблется в пределах $0 - 3\%$.

Глины вскрышных пород по химическому составу неоднородны, колебания основных оксидов довольно значительные. Основное отличие данных глин – повышенное содержание в них $\text{Al}_2\text{O}_3 = 23 - 25\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 21 - 26\%$ при одновременно низком содержании $\text{SiO}_2 = 31 - 34\%$ и щелочных оксидов – не более $0,5\%$.

Фазовый состав глин представлен, в основном, реакционно-способным каолинитом и гематитом.

Микропримеси в сырьевых материалах присутствуют в незначительном количестве в виде фосфора ($0,02 - 0,04\%$) и серы ($0,2 - 0,3\%$) – в известняках; марганца ($0,03 - 0,05\%$), серы ($0,20 - 0,25\%$) и хлора ($0,03\%$) – в глинах.

Нефелиновый шлам довольно стабилен по химическому составу. Основное отличие исследуемых проб в содержании щелочных оксидов – от $1,95\%$ до $2,5\%$.

2. Выполненные расчеты сырьевых смесей показали, что на основе 4-х компонентной сырьевой смеси (известняк, глина, нефелиновый шлам и кварциты) возможно получение:

– клинкера рядового состава с содержанием R_2O не более $1,20\%$ ($1,15 - 1,20\%$). Расход нефелинового шлама составит $30 - 35\%$; расход кварцитов $1 - 3\%$. Данный клинкер пригоден для производства бездобавочного цемента марок 400 и 500.

– клинкера рядового состава с содержанием R_2O не более 0,85%. Расход нефелинового шлама составит 20 – 25%; расход кварцитов 4 – 5%. Данный клинкер пригоден для производства цемента марки 400 с минеральными добавками (ПЦ400 – Д20). В качестве а.м.д. пригоден отвальный нефелиновый шлам с содержанием $R_2O = 2,5\%$ в количестве 15 – 20%.

3. Установлено влияние вещественного и зернового состава сырьевой смеси на ее реакционную способность. Показано, что наиболее реакционно-способными оказались смеси, смолотые до $R_{008} = 8 - 5\%$. Снижение расхода нефелинового шлама в сырьевой смеси и ввод минерализатора также способствует повышению ее обжигаемости.

4. Определены возможные пути снижения щелочных оксидов в ачинских клинкерах:

- помол сырьевых смесей до R_{008} не более 8%.
- использование фторсодержащего минерализатора в количестве 0,3 – 0,4% по CaF_2 .

Это позволяет снизить количество R_2O в клинкере на 30 – 35% в случае безвозвратного пылеуноса

5. В лабораторных условиях исследована возможность получения клинкеров на основе нефелинового шлама с $R_2O = 1,95\%; 2,20\%; 2,25\%$ и 2,50%.

Установлено, что 3-х компонентная сырьевая смесь (известняк, нефелиновый шлам и глина) не обеспечивают оптимальный уровень щелочей в клинкере – не более 1,2%. Использование 4-х компонентной сырьевой смеси позволяет получать клинкеры с регулируемым содержанием щелочей.

Оптимальными модульными характеристиками клинкера являются

$$KH = 0,93 \pm 0,01; \quad n = 2,2 \pm 0,1; \quad p = 0,9 - 1,0.$$

Это обеспечивает получение следующего минерального состава клинкера:

На мазуте: $C_3S = 62 - 66\%; \quad C_2S = 10 - 15\%;$

$$C_3A = 3 - 4\%; \quad C_4AF = 15 - 16\%$$

На угле: $C_3S = 62 - 66\%; C_2S = 10 - 15\%; C_3A = 5 - 6\%; C_4AF = 13 - 14\%$

Показано, что при использовании высокощелочного нефелинового шлама целесообразно использовать в качестве технологического топлива для обжига клинкера – уголь. Получаемые при этом клинкеры характеризуются повышенным содержанием в них $C_3A = 5 - 6\%$. Это обеспечивает увеличение ранней и марочной прочности на 2 -3 МПа.

6. Установлена принципиальная возможность получения портландцементов марки 400 с минеральными добавками.

Их получение возможно:

– с использованием клинкера с R_2O не более 0,85% и добавки нефелинового шлама в количестве 15 – 20%;

– на основе клинкера с $R_2O=1,00 - 1,10\%$ и низкощелочных минеральных добавок (золошлаковых отходов, известняка, доменного граншлака) в комплексе с нефелиновым шламом.

По химическому составу и физико-механическим показателям получаемые цементы удовлетворяют всем требованиям ГОСТ 10178-85, характеризуются высокими прочностными показателями, как при нормальных условиях твердения, так и после пропаривания. Содержание R_2O в данных цементах не превышает 1,20%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технологический регламент ООО «Ачинский Цемент»
2. Боженков П.И., В.И. Кавалерова. Нефелиновые шламы, Стройиздат, 1966, 244 с.
3. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973, - 498 с.
4. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980, - 472 с.
5. Волженский А.В. минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986, - 463 с.
6. Лотов В.А. Состав, свойства цементных сырьевых материалов, получение и свойства портландцементного клинкера. Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу «Технология цемента». – Томск: Изд. ТПУ, 2006. – 32 с.
7. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1975, - 440 с.
8. Романенко С.В. МУ по разработке раздела «Социальная ответственность» выпускной квалификационной работы магистра, специалиста и бакалавра всех направлений (специальностей) и форм обучения ТПУ/Сост. С.В. Романенко, Ю.В. Анищенко – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 11 с.
9. Рояк С.М., Л.А. Кройчук, В.Н. Нестерова, Е.М. Стешенко. Обжиг двухкомпонентной сырьевой смеси на Волховском заводе. Научное сообщение НИИцемента, №17 (48), Стройиздат, 1964 г.
10. Рыжакина Т.Г. Экономика и управление производством. Расчет экономической части дипломного проекта: метод. Указ. Для студентов хим. Специальностей ИДО/ сост. Т.Г. Рыжакина. – Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 22 с.

11. Сычев М.М. Технологические свойства сырьевых цементных шихт. – Ленинград, Госстройиздат, 1962 г., 136 с.
12. ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент технические условия»
13. ГОСТ 12.0.003-74 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация»;
14. СанПиН «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»;
15. СН 2.2.4/2.1.8.562–96. «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки»;
16. СН 2.2.4/2.1.8.566-96 «Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. Санитарные нормы»;
17. Приказ Министерства труда и социальной защиты РФ №722н от 15.10.2015 г. «Об утверждении Правил по охране труда при производстве цемента»;
18. ГОСТ ССБТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»;
19. ГОСТ 12.4.041 «ССБТ. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Общие технические требования»;
20. ГОСТ 12.1.029 «ССБТ. Средства и методы защиты от шума. Классификация»;
21. ГОСТ Р 12.4.297-2013 «Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от повышенных температур теплового излучения, конвективной теплоты, выплесков расплавленного металла, контакта с нагретыми поверхностями, кратковременного воздействия пламени. Технические требования и методы испытаний»;
22. ГОСТ 28507-90 «Обувь специальная кожаная для защиты от механических воздействий. Общие технические условия»;
23. ГОСТ 12.4.010-75 «ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия».

24. ГОСТ 12.4.023-84 «ССБТ. Щитки защитные лицевые. Общие технические требования и методы контроля».
25. ГОСТ 12.2.003 «ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности»;
26. ГОСТ 12.4.128 «ССБТ. Каски защитные. Общие технические условия»;
27. ГОСТ 12.4.280-2014 «ССБТ. Одежда специальная для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Общие технические требования»;
28. СанПиН 2.2.1./2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов»;
29. ГН 2.1.6.1338–03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест»;
30. ФЗ «Об охране окружающей среды» №7-ФЗ от 10.01.2002 г.;
31. ФЗ «Об охране атмосферного воздуха» №96-ФЗ от 04.05.1999 г.;
32. СанПиН 2.1.6.1032-01 «Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест»;
33. Федеральный закон «Об отходах производства и потребления», № 89-ФЗ от 24.06.98 г.;
34. ГОСТ Р 51769-2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Документирование и регулирование деятельности по обращению с отходами производства и потребления. Основные положения»;
35. СП 2.1.7.1386-03 «Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления»;
36. ГОСТ Р 54194-2010 «Ресурсосбережение производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности»;
37. ГОСТ Р 51769-2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Документирование и регулирование деятельности по обращению с отходами производства и потребления. Основные положения»;

38. ГОСТ 22.0.05-97/ГОСТ Р 22.0.05-94 «Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Техногенные чрезвычайные ситуации. Термины и определения»;
39. Постановление Правительства РФ № 390 от 25.04.2012 г. «Правила противопожарного режима в РФ»;
40. ФЗ-№68 от 21 декабря 1994 г. «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера»;
41. Трудовой кодекс Российской Федерации, №197-ФЗ от 30.12.2001 г.;
42. ФЗ «Об основах охраны труда в Российской Федерации» № 181 -ФЗ от 17 июля 1999 г.;
43. ФЗ-№426 «О специальной оценке условий труда»;
44. «Список производств, цехов, профессий и должностей с вредными условиями труда, работа в которых даёт право на дополнительный отпуск и сокращённый рабочий день», М., 1977, гл. IX;
45. ГОСТ 12.2.032-78 «ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования»;
46. ГОСТ 12.2.033-78 «ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования»;
47. ГОСТ 12.2.049-80 «ССБТ. Оборудование производственное. Общие эргономические требования»;
48. ГОСТ 12.2.061-81 «Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности к рабочим местам»;
49. Официальный сайт Президента РФ.
<http://kremlin.ru/events/president/news/19655>
50. Официальный сайт ООО «Ачинский Цемент»
<http://www.basalcement.ru/production/achinsk.html>
51. Агентство NEXVER Report <http://vsedlyastroiki.ru/ru/stroitelnyiy-ryinok-obzoryi-issledovaniya/rossiyskiy-ryinok-tsementa-nachalo-2014-goda-chast-3/>