

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА В ЮЖНОМ КОМБИНАТЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Определено процентное содержание химических соединений CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃ минеральных ресурсов некоторых месторождений Ошской области Кыргызской Республики, применяемые в производстве портландцемента в Южный комбинат строительных материалов (ЮКСМ). Установлено, что при использовании местного сырья происходит ресурсосбережение.

Ключевые слова: портландцемент, минерально-сырьевые ресурсы, клинкер.

STUDY THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE MINERAL RESOURCES USED IN THE PRODUCTION OF CEMENT IN THE SOUTHERN PLANT OF BUILDING MATERIALS

Determine the percentage content of chemical compounds CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃ mineral resources of some deposits of Osh region of the Kyrgyz Republic, are used in the production of Portland cement in the South Building Materials Plant (YUKSM). It was found that by using local raw materials occurs Resource.

Keywords: Portland cement, mineral resources, clinker.

Цементная промышленность Кыргызской Республики до 1991 года развивалось по единому плану развития отрасли бывшего СССР. Отечественная цементная промышленность на юге Кыргызстана начала создаваться с 2008 года. Необходимость развития народного хозяйства республики потребовала организации многотоннажного производства цемента в короткие сроки. Положение с обеспечением цемента несколько улучшилось после пуска в эксплуатацию в 2008 году ОсОО «Южный комбинат строительных материалов» (Араванский цементный завод). В комбинате в настоящее время освоено производство портландцемента марки ПЦ 400-Д0, ПЦ 300-Д0, ПЦ 400-Д20, ПЦ 300-Д20. При этом для интенсификации производства в ЮКСМ необходимо работать в направлении увеличения единичной мощности агрегатов с внедрением энергосберегающей и ресурсосберегающей технологии. Поскольку эксплуатация агрегатов комбината в значительной степени усложняется применением различного сырья достаточно пестрого компонентного состава. При этом большое влияние на процессы клинкерообразования оказывают, содержащиеся в сырьевых компонентах и топливе. Поэтому важнейшей задачей развития ЮКСМ заключается в интенсификации и повышении эффективности производства, что требует глубоких исследований теоретических основ процессов получения портландцемента с применением местных сырьевых ресурсов. В этом случае производство в ЮКСМ качественного портландцемента и улучшение его физико-химических и технологических свойств, путем повышения эффективности производства является актуальной задачей.

В настоящее время в ОсОО «ЮКСМ» для производства портландцемента разных марок используются следующие отечественные сырьевые ресурсы:

-известняк, месторождение «Караултау»;

-суглинок, месторождение «Гульбахор»;
 -руда железная, месторождение «Надир»;
 -глина, месторождение «Наукатское»;
 -гипс, месторождение «Кыр-Кол»;
 -туфоалевролит, месторождение «Таш-Булак», а также Флюорит (полевоы шпат), Монгольская Народная Республика и электротермофосфорный гранулированный шлак, Казахстан. В комбинате для производства цемента используется полусухой метод. При этом технологический процесс на заводе разделяется на две стадии: *производство клинкера и производства цемента*. Производство клинкера в свою очередь состоит из трех основных этапов: *подготовка сырьевых материалов, составление клинкерной шихты и ее помол, а также подготовка клинкерной шихты и ее обжиг*. Отметим, что производство цемента так же разделяется на три этапа, а именно подготовка клинкера и активных добавок, составление цементной шихты и ее помол и упаковка, отпуск готовой продукции. Получение портландцемента хорошего качества зависит от клинкера и от его химического и минерального состава. Для производства клинкера используется известняк, суглинок, в качестве топлива используется уголь. В качестве корректирующей добавки железная руда, в качестве флюса, для понижения спекания клинкера, используется флюорит.

Как известно, химический состав портландцементного клинкера может колебаться в следующих пределах, % по массе: CaO – 63-67; SiO₂ – 20-24; Al₂O – 4-7; Fe₂O₃ – 2-4; MgO – 1-4; R₂O, SO₃ и др. – 1.3-3.0. Содержанию основных клинкерных минералов в рядовом портландцементе может быть таким, % по массе: алит(C₃S) – 37-65; белит(C₂S) – 16-37; трехкальциевый алюминат (C₃A)-5-15; и четырехкальциевый алюмоферрит (C₄AF) -10-18.

Для оценки состава клинкера используется также различные условные величины, характеризующие отношение тех или иных оксидов минералов в составе сырьевой смеси или клинкера. В нашей республике используется коэффициент насыщения известью, т.е. отношение фактического содержания извести в клинкера к максимально возможному, а также силикатный (кремнеземистый) и алюминатный (глиноземистый) модули, отражающие количественное отношение между оксидами кремния, алюминия, железа.

Коэффициент насыщения по Кинду будет

$$KH = \frac{CaO - (1.65Al_2O_3 + 0.35Fe_2O_3 + 0.75SO_3)}{2.8SiO_2}, \quad (1)$$

$$C_3S = 3.8SiO_2 (3KH - 2),$$

$$C_2S = 8.6SiO_2 (1 - KH),$$

$$C_3A = 2.65(Al_2O_3 - 0.64Fe_2O_3),$$

$$C_4AF = 3.04Fe_2O_3.$$

Обычно KH колеблется в пределах 0,8-0,95.

Силикатный модуль отражает соотношение минералов – силикатов и промежуточного вещества в клинкере через отношение соответствующих оксидов:

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \cdot (2)$$

Силикатный модуль может изменяться от 1,7-3,5. Наиболее благоприятные значения силикатного модуля расположены в интервалах 2,2-2,6. С ростом силикатного модуля ухудшается способность клинкера к обжигу при снижении содержания жидкой фазы. В то же время рост силикатного модуля является причиной замедления схватывания и твердения цемента. При уменьшении силикатного модуля возрастает содержание жидкой фазы, что обуславливает хорошую «обжигаемость» клинкера и образование обмазки в печи.

Алюминатный (глиноземный) модуль характеризует состав и вязкость жидкой фазы при обжиге клинкера отношением содержащихся в нем глинезема и оксида железа:

$$P = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \cdot (3)$$

Обычно алюминатный модуль равен 1,5-2,5. Глиноземный модуль имеет решающее значение при определении содержания жидкой фазы в клинкере. Высокий глиноземный модуль при низком силикатном модуле приводит к быстрому схватыванию цементов. В этом случае нужно добавлять определенное количество гипса для регулирования сроков схватывания.

Для оценки влияния химического состава сырьевых смесей на их спекаемость И.Ирку [] предложил использовать произведение силикатного и алюминатного модулей (np), поскольку n характеризует количество жидкой фазы, а p – ее вязкость. Величина np может быть принято 2,5-3,0.

В Китае предложено использовать новые критерии для расчета состава и оценки качества сырьевых смесей и клинкера [3]. Согласно этим критериям:

Коэффициент насыщения кремнеземом
 $KK = CaO - 0.65 Al_2O_3 - 0.35 Fe_2O_3 - 1.87SiO_2 / 0.93 SiO_2$ (4)

Коэффициент насыщения глинеземом
 $KG = Al_2O_3 - 0.638 Fe_2O_3 / Al_2O_3$ (5)

Модуль жидкой фазы
 $R = 2.65Al_2O_3 - 1.35 Fe_2O_3 / (CaO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ (6)

Модуль вязкости
 $\eta = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ (7)

Состав сырьевой смеси рассчитывают с целью определения количественного отношения сырьевых компонентов для получения клинкера с заданными характеристиками. Расчет можно осуществлять по заданным химическому и минералогическому составу клинкера либо коэффициентом насыщения и модулям. Данный метод получил в настоящее время наибольшее распространение.

В настоящей работе изучали химический состав используемых отечественных сырьевых ресурсов и определение их оптимального соотношения сырьевых компонентов для производства высококачественного портландцемента в ЮКСМ.

Нами исследованы основные сырьевые компоненты цемента в комбинате на содержание следующих химических соединений CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃, а также сделан расчет их процентного содержания. Кроме того, были определены потери - массы летучей части исследуемых веществ, при обжиге. Результаты химического анализа показывает, что Сырьевые компоненты для производства цемента имеют следующий средний химический состав:

Таблица 1

Данные химического анализа известняка месторождения «Караултау», в %

№	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃		влажн.
1	0,21	54,56	0,76	0,34	0,08	0,40	42,87	1,0
2	0,13	53,51	0,70	0,14	0,07	0,43	41,10	1,5
3	0,14	52,10	0,80	0,25	0,10	0,35	41,19	1,7
4	0,91	55,10	0,61	1,0	0,17	0,34	42,80	3,0
5	1,42	53,25	0,70	0,35	0,09	0,71	42,70	2,5
6	0,71	47,19	1,17	0,70	0,06	0,41	42,84	1,17
7	2,11	53,12	0,79	0,24	0,05	0,37	42,80	1,15
8	0,51	54,55	0,60	0,27	0,09	0,36	43,10	1,19
9	0,20	53,11	1,14	1,50	0,07	0,38	42,50	0,98
Сред. знач.	0,70	52.94	0.81	0.53	0.09	0.42	42.43	1.58

Таблица 2

Данные химического анализа глины месторождения «Гульбахор», в %

№	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	ППП	важн.
1.	9,1	13,64	48,37	1,91	4,42	0,92	14,29	2,3
2.	9,5	14,92	55,17	1,72	9,71	0,90	13,25	2,6
3.	8,7	14,86	47,11	3,30	4,90	1,12	12,19	5,0
4.	10,1	12,74	46,91	2,05	5,82	1,11	10,81	4,2
5.	8,6	15,0	50,50	1,15	4,19	1,17	11,76	0,4
6.	8,0	14,63	51,60	1,24	4,40	0,61	12,10	2,6
7.	7,6	13,82	43,10	2,95	6,00	0,53	13,20	2,2
8.	7,0	13,61	46,51	1,19	5,70	0,74	14,90	1,4
9.	10,2	12,54	47,16	1,17	4,60	1,73	13,96	1,3
Сред знач.	8.75	13.97	48.92	1.85	5.53	0.98	12.94	2.44

Таблица 3

Данные химического анализа железной руды месторождения «Нодир»

№	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	SO ₃	W%
1	57,70	3,17	5,17	2,44	12,35	0,07	4,0
2	60,10	2,91	5,90	1,12	11,60	0,16	4,2
3	59,78	4,88	6,38	2,50	13,76	0,15	3,6
4	58,80	8,76	7,06	3,61	10,50	0,45	4,6
5	61,01	7,43	4,12	2,31	11,43	0,34	5,0
6	49,10	9,15	5,54	2,25	13,61	0,03	3,2
7	51,50	0,73	6,10	3,12	12,10	0,04	3,5
8	56,17	5,09	6,04	4,40	14,18	0,41	3,6
9	66,45	7,60	5,90	2,19	13,12	0,03	4,0
Сред знач.	57.85	5.52	5.80	2.66	12.52	0.19	3.97

Таблица 4

Химический состав готового цемента

№	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Остаток на сито d=0,08, гр.	КН	n	Р
1.	2.67	64.90	5.55	1,2	3,5	1.76	15,85	0,51	0,21
2.	2,47	64,92	5,54	1,3	3,7	1,40	15,02	0,54	0,23
3.	2,86	64,40	5,54	1,5	4,5	1,71	12,11	0,63	0,27
4.	2,73	65,12	5,53	1,7	4,0	1,62	13,79	0,55	0,30
5.	2,48	63,54	5,60	1,8	5,1	1,93	10,52	0,68	0,32
Ср. зн.	2,64	64,58	5,55	1,5	4,16	1,68	13,19	0,59	0,27

Таблица 5

Химический состав сырого цемента

№	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	КН	n	Р
---	-----	--------------------------------	------------------	--------------------------------	-----------------	----	---	---

1.	36,96	4.00	12.02	2,91	0,2	2,483	1,739	0,727
2.	36,23	3.64	11.56	2,86	0,4	2,537	1,778	0,785
3.	36,28	3.76	11.30	2,78	0,3	2,605	1,727	0,739
4.	36,05	3,66	11.60	2,83	0,7	2,487	1,787	0,773
5.	36,99	3,36	11.80	2,87	0,9	2,530	1,894	0,854
Сред. знач.	36,34	3,68	11,65	2,85	0,5	2,515	1,784	0,774

При рассмотрении результатов анализа (табл. 1,2,3,4 и 5) обращает на себя внимание относительно высокое содержание SO_3 в готовом выпускаемом цементе ЮКСМ. Поскольку содержание оксидов в сырье невелико ($SO_3 = 0,42-0,98 \%$), накопление в печи, по-видимому, происходит вследствие внешней и внутренней циркуляции и присадки SO_3 из продуктов горения угля (топлива).

Известно, что при содержании щелочных оксидов до 2,0% в шихте (у нас 1,59%) процессы протекают в соответствии с представлением Юнга с четким разделением зон декарбонизации и экзотермических реакций. Имеющие литературные данные о роли щелочных оксидов в основном носят качественный характер; практически отсутствуют количественные данные по содержанию промежуточных новообразований при обжиге портландцементных смесей.

Как известно, основными носителями оксида кальция в портландцементных сырьевых смесях являются породы, содержащие карбонат кальция. В составе сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера доля карбонатного компонента достигает до 70-75 %. В нашем случае содержание CaO в известняке месторождения «Караултау» составляет в среднем 52,94%. Однако в готовой продукции содержание CaO составляет порядка 65 %.

Из таблицы 5 видно, что силикатный модуль для клинкера ЮКСМ в среднем составляет 1,78, что соответствует нижнему значению n , тогда как наиболее благоприятные значения кремнеземистого модуля находятся в интервалах от 2,2 до 2,6, т.е. возрастает содержание жидкой фазы. В то же время алюминатный модуль в среднем составил всего 0,77 хотя по требованию технологии получения цемента требуемое значение P должен находится в интервале 1,5-2,5. Довольно низкий глиноземный модуль при низком силикатном модуле приводит к медленному схватыванию цементов, что ухудшает качество готового цемента. Наряду с этим произведение силикатного и алюминатного модулей (np), по нашим данным для клинкера ЮКСМ составил 1,38, тогда как величина np должен быть равна 2,5-3,0. Требования к гранулометрическому составу цемента: количество фракции крупнее 0,08 мм должен составлять не более 20 % (включая фракцию крупнее 0,2мм). Нами были получены следующие данные: масса пробы $m=25,0$ г., остаток на сите № 008 $m=1,68$ г., т.е. фракции крупнее 0,08мм составляет 6,72 % что также соответствует ГОСТу так как согласно ГОСТу должен составлять не более 12%. [7].

В результате проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1.Используемые минеральные отечественные сырьья (известняк, глина, железная руда) в ЮКСМ по основным показателям подходят для производства цемента «сухим» способом.

2.Изучены соотношения сырьевых компонентов для производства высококачественного портландцемента в ЮКСМ и показано, что для улучшения качества выпускаемой продукции (цемента) необходимо привести отношение фактического содержания извести в клинкера к максимально возможному значению.

Литература:

1. Классен В.К. Обжиг цементного клинкера. – Красноярск: Стройиздат, Красноярск. Отд., 1994. -323с.
2. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ., М.: Мир, 1996.-560с.
3. Дуда В.Цемент. М.: Стройиздат, 1981.-464с.

4. Ксанмине Л. Новые модули и расчет минералогического состава для контроля качества клинкера // РЖ Химия, 19М. технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.-1989.-№23, с.65.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент: Минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации.М.: Подольская типография Союзполиграфпрома, 1974. -330с.
6. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. Избранные труды. Харьков: Факт, 2002. -183с.
7. ГОСТ 30515-97 ЦЕМЕНТЫ, Москва ,1998