(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

(51) Int. Cl. *C04B* 7/42 (2006.01)

2019.11.07

(21) Номер заявки

201800142

(22) Дата подачи заявки

2017.12.04

(54) СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

(43) 2019.06.28

(96) KZ2017/092 (KZ) 2017.12.04

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ хозяйственного ведения "ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.АУЭЗОВА" MOHPK (KZ)

(72) Изобретатель:

Таймасов Бахитжан, Худякова Татьяна Михайловна, Садуакасов Талгат Мукташевич, Даулетияров Мухтар Сражевич, Жаникулов Нургали Нодырулы, Абеков Канагат Омирбекулы, Серикбаева Айгерим Тынысбеккызы, Сабет Жанерке Куаткызы (КZ)

(74) Представитель:

Сатаев М.И. (КZ)

(56) KZ-A4-20516 SU-A1-628112 RU-C1-2383506

Изобретение относится к промышленности строительных материалов, в частности к составам сырьевых смесей для получения портландцементного клинкера. Предложена сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера, включающая известняк, тефритобазальт, отход угледобычи и шлак свинцового производства, которая с целью снижения температуры обжига клинкера и уменьшения удельного расхода топлива дополнительно содержит кремнефтористый натрий и лигносульфонат технический при следующем соотношении компонентов, мас.%: тефритобазальт 9-13; отход угледобычи 7-23; шлак свинцового производства 1-7; кремнефтористый натрий 0,2-2,2; лигносульфонат технический 0,2-0,5; известняк - остальное. Использование предлагаемого изобретения позволит уменьшить расход топлива, увеличить производительность вращающейся печи и снизить себестоимость клинкера.

Изобретение относится к промышленности строительных материалов, в частности, к составам сырьевых смесей для получения малоэнергоемкого портландцементного клинкера.

Известна сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера включающая известняк и базальт, которая с целью снижения температуры обжига клинкера и уменьшения удельного расхода топлива дополнительно содержит шлак медеплавильного или свинцового производства и $CaCl_2$ при следующем соотношении компонентов, мас.%:

 базальт
 20-30

 шлак медеплавильного или свинцового производства
 1-5

 CaCl₂
 0,5-2

 известняк
 остальное.

(Инновационный патент К №20516, кл.С04В 7/38, 2008. бюл. № 12).

Недостатком известной сырьевой смеси является высокая температура обжига и большой расход

Наиболее близкой к изобретению является сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера, включающая известняк, тефритобазальт, шлак свинцового производства, отход угледобычи и фтористый натрий при следующем соотношении компонентов, мас.%:

 тефритобазальт
 9-13

 шлак свинцового производства
 1-5

 отход угледобычи
 9-22

 фтористый натрий
 0,3-2

 известняк
 остальное.

(Патент KZ на полезную модель №2211, кл. C04B 7/02, опубл. 15.06.2017, бюл. №11).

Недостатком известной сырьевой смеси является высокая температура обжига и большой расход топлива.

Задача изобретения - снижение температуры обжига клинкера и уменьшение удельного расхода топлива.

Поставленная задача решается тем, что сырьевая смесь для получения портландцементного клинкера, включающая известняк, тефритобазальт, отход угледобычи, шлак свинцового производства, дополнительно содержит кремнефтористый натрий и лигносульфонат технический (ЛСТ) при следующем соотношении компонентов, мас.%:

 тефритобазальт
 9-13

 отход угледобычи
 7-23

 шлак свинцового производства
 1-7

 кремнефтористый натрий
 0,2-2,2

 лигносульфонат технический
 0,2-0,5

 известняк
 остальное.

Шлаки свинцового производства содержат значительное количество оксидов железа 37-45%, что позволяет увеличить содержание плавней в сырьевой смеси и оптимизировать величину силикатного и глиноземного модулей сырьевой шихты. Свинцовые шлаки содержат до 10-15% оксидов цинка, оказывающих сильное минерализующее действие на процессы клинкерообразования, позволяющие снизить температуру обжига клинкера и удельный расход топлива на обжиг. Кремнефтористый натрий является эффективным минерализатором процесса обжига цементного клинкера и разжижителем сырьевого шлама. При температурах 670-750°С кремнефтористый натрий в присутствии воды разлагается на NaF и CaF₂. В результате интенсификация обжига клинкера происходит за счет действия двух минерализаторов. Механизм разжижающего действия кремнефтористого натрия заключается в декоагулирующем действии одновалентных ионов Na⁺ в сырьевом шламе. При этом одновалентные ионы Na замещают двухвалентные ионы Са и образуется рыхлая коагуляционная структура с ослабленными связями в местах контактов. Добавки Na₂SiF₆ освобождают часть адсорбционно-связанной воды в шламе. Происходит катионообмен катионов Са и Mg сырьевого шлама на катионы Na фторсодержащей соли, увеличение заряда коллоидных частиц и дефлокуляция глинистых агрегатов. Подвижность, текучесть системы вследствие этого резко увеличивается.

Добавки лигносульфоната технического освобождают часть иммобилизованной воды. При совместном действии ЛСТ с Na₂SiF₆ эффективность разжижающего действия резко возрастает и влажность шлама при сохранении заданной текучести 60-65 мм снижается на 6-9%. Каждый процент снижения влажности шлама при сохранении заданной текучести, уменьшает удельный расход топлива на 1-1,5% и увеличивает производительность печи примерно на 1,5%. При выгорании органической части добавки ЛСТ происходит дополнительное выделение тепла и снижение расхода топлива на обжиг клинкера. Отходы угледобычи содержат 20-24% угля. Меньшая водопотребность шлама и наличие горючих частиц отходов угледобычи и ЛСТ предопределяют экономию технологического топлива.

Высокоактивные молекулы фтора оказывают разрушающее действие на кристаллические решетки

компонентов сырьевой шихты. В результате действия Na_2SiF_6 и цинковой шпинели, содержащейся в шлаках свинцового производства, снижаются температуры и ускоряются процессы дегидратации и разложения глинистых минералов, декарбонизации $CaCO_3$, в обжигаемой массе увеличивается содержание свободных оксидов кремния, алюминия, железа и кальция, готовых вступить в химическое взаимодействие с образованием новых соединений. При более низких температурах и с более высокой скоростью происходят твердофазовые взаимодействия в сырьевой шихте, снижается температура появления жидкой фазы, свойства жидкой фазы клинкера - вязкость, поверхностное натяжение, плотность - значительно улучшаются и ускоряются процессы диффузии в клинкерном расплаве. Вследствие этого процессы клинкерообразования значительно ускоряются, реакции минералообразования происходят более интенсивно и при более низких температурах и завершаются при $1250-1300^{\circ}$ С. Это способствует уменьшению удельного расхода топлива на обжиг клинкера на 18-22% и позволяет повысить производительность печи.

Шлаки свинцового производства состоят в основном из фаялита и мелилита (в сумме до 74%), кроме того, содержат сульфиды железа, свинца, меди (до 2%), вюстит (9-13%), цинковую шпинель (5-7%), стекло (до 10%).

Шлак состоит, в основном, из частиц размером 0,25-2 мм.

Тефритобазальт ввиду значительного содержания оксидов кремния, алюминия и железа полностью заменяет глинистый компонент, а также частично или полностью заменяет дефицитную корректирующую добавку -пиритные огарки. Тефритобазальты являются высокореакционноспособными магматическими породами, позволяющими снизить температуру обжига клинкера.

Тефритобазальт - основная эффузивная горная порода нормального ряда, самая распространенная из кайнотипных пород, переходная от тефритов (эффузивные аналоги щелочного габбро) к базальтам (эффузивные аналоги габбро). По содержанию кремнезема и других оксидов относятся к основным породам. Это позволяет использовать тефритобазальт в качестве алюмосиликатного компонента сырьевой смеси и вместо железосодержащей корректирующей добавки. Плотность тефритобазальтов 2,0 г/см³, предел прочности при сжатии 47,6-195,8 МПа.

Структура породы порфировая. Порфировые вкрапленники представлены моноклинным пироксеном, плагиоклазом, оливином, биотитом и магнетитом. Мелкозернистая стекловатая масса сложена из бурого разложенного стекла и щелочного минерала - анальцима (NaAlSiO $_6$ ·H $_2$ O). Пустоты и поры в тефритобазальте в результате вторичных гипергенных процессов заполнены цеолитом и кальцитом. Усредненный минеральный состав тефритобазальтов, %: пироксен 45-55; слюдисто-глинистые минералы 25-40; плагиоклаз, вулканическое стекло, оливин, роговая обманка, цеолит, рудные минералы (магнетит, апатит, гематит, гетит) 2-3; кальцит 2-3. Химический состав сырьевых компонентов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов

Химический состав, масс.%										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ппп	сумма			
3,87	1,04	0,57	52,83	0,88	0,10	40,71	100,00			
17,81	4,25	62,23	4,21	3,71	-	7,79	100,00			
25,94	6,44	37,25	14;71	6,15	0,04	0,1	90,63			
45,54	10,7	8,53	10,66	6,95	0,2	7,92	90,50			
55,50	10,6	2,01	3,21	0,7	0,79	24,08	96,89			
	3,87 17,81 25,94 45,54	3,87 1,04 17,81 4,25 25,94 6,44 45,54 10,7	SiO2 Al2O3 Fe2O3 3,87 1,04 0,57 17,81 4,25 62,23 25,94 6,44 37,25 45,54 10,7 8,53	SiO2 Al2O3 Fe2O3 CaO 3,87 1,04 0,57 52,83 17,81 4,25 62,23 4,21 25,94 6,44 37,25 14,71 45,54 10,7 8,53 10,66	SiO2 Al2O3 Fe2O3 CaO MgO 3,87 1,04 0,57 52,83 0,88 17,81 4,25 62,23 4,21 3,71 25,94 6,44 37,25 14,71 6,15 45,54 10,7 8,53 10,66 6,95	SiO2 Al2O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 3,87 1,04 0,57 52,83 0,88 0,10 17,81 4,25 62,23 4,21 3,71 - 25,94 6,44 37,25 14,71 6,15 0,04 45,54 10,7 8,53 10,66 6,95 0,2	SiO2 Al2O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 mm 3,87 1,04 0,57 52,83 0,88 0,10 40,71 17,81 4,25 62,23 4,21 3,71 - 7,79 25,94 6,44 37,25 14,71 6,15 0,04 0,1 45,54 10,7 8,53 10,66 6,95 0,2 7,92			

Пример приготовления сырьевой смеси

Компоненты сырьевой смеси размалывают в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите №008 - 9-12%. Размолотые компоненты в соотношении, мас.%:

тефритобазальт	9-13
отход угледобычи	7-23
шлак свинцового производства	1-7
кремнефтористый натрий	0,2-2,2
лигносульфонат технический	0,2-0,5
известняк	остальное.

перемешивали в смесителе в течение 30 мин.

Текучесть сырьевого шлама определяли с помощью текучестемера Негинского ТН-2. Для определения величины снижения влажности текучесть шлама приводили к стандартной 60 мм путем уменьшения количества воды, добавляемой к навеске сухого шлама и вычисляли процент уменьшения дозировки воды.

Для исследования процессов обжига полученную сухую сырьевую смесь увлажняли до влажности 8-10%, прессовали таблетки размером 020 мм, высота 10 мм. После этого таблетки высушивали при 100°С в течение 1 ч и обжигали в электрической силитовой печи при температурах 1250, 1300, 1350,

1400°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 мин. Завершенность процесса клинкерообразования контролировалась по содержанию $CaO_{cвo6}$. Количественное содержание в клинкерах $CaO_{c-вo6}$ определяли этилово-глицератным методом. Равномерность изменения объема цемента определяли путем кипячения лепешек из цементного теста.

Составы сырьевых смесей, снижение их влажности, реакционная способность и удельный расход топлива на обжиг клинкера приведены в табл. 2.

Таблица 2. Составы сырьевых смесей и результаты их испытания

	Составы сыръевых смесси и результа.										I DI YIA	Модули		
Пример	Сырьевая каналы		Тефритобазальт	Отход	угледооычи	Шлак свинцового производства		$\mathrm{Na_2SiF_6}$	Лигносульфонат технический	NaF	кн	n	р	
1	2		3	4	4 5		6		7	8	9	10	11	12
1	По пр тиг		75,92	10,55	10,55 10,66		2,57		-	-	1,0	0,90	2,5	1,27
2	Вариа	ант 1	74,56	11,47	11,48		1,4	19	0,8	0,3	-	0,85	2,7	1,51
3	Вариа		75,75	10,93	10,9	13	1,3	39	1,0	0,5	-	0,90	2,7	1,52
4	Вариа	ант 3	75,01	9,58	9,5	8	4,6	53	0,2	0,3	-	0,92	2,2	0,99
5	Вариа	ант 4	76,38	10,25	10,1	5	2,5	52	0,7	0,5	-	0,92	2,3	1,28
6	Вариа	ант 5	75,09	10,05	10,2	4	2,6	52	2,0	0,5	-	0,92	2,3	1,08
7	Вариа	ант б	79,11	9,19	9,09	9	2,6		0,1	0,1	-	0,98	2,2	1,68
8			75,09	10,06	9,73		2,6	52	0,1	0,2	-	0,95	2,2	0,97
9	Вариант 8 7		78,01	6, 1	9,98		4,7		2,3	0,1	-	0,94	2,2	0,99
10	Вариа	нт 9	71,69	14,2	9,49	9	2,6	52	0,1	0,7	-	0,91	2,2	0,97
Пример	ность ла, %	Влажность шлама, % Снижение влажности, %	Содержание СаО _{своб} .% при температуре обжига ⁰ C				ран	равномерност ь изменения		Удельный расход тепла,		Удельный расход топлива		
ифП	Влаж		1250	1300	1350	14	100		объема при t обжига, 1400 ⁰ С		кД	ж/кг нкера	на обжиг, кг/т клинкера	
1	13	14	15	16	17	19		20		21		22		
_11	34	0	18,7	9,85	1,6	0,52		выдержал			4933		168,8	
2	29	5	1,9	0,6	0,3	0		выдержал		4180		142,5		
3	27	7	3,8	1,8	0,4	0,12		выдержал		3950		134,7		
4	29	5	4,5	3,6	2,3	0,42		выдержал		4120		140,5		
5	26	8	3,2	1,8	0,7	0,1		выдержал		3970		135,4		
6	25	9	2,3	1,1	0.5	0		выдержал		3910		133,3		
7	32	2	16,8	12,4	5,6	3,5		не выдержал				187,4		
8	32	2	14,2	10,5	5,1	2,7		не выдержал					177,8	
9	27	2	2,3	1,2	0,6	0,1		выдержал		5032		171,5		
10	27	7	16,9	12,8	6,2	1.2	2,1	выдержал 4		4	930	16	58,1	

Варианты сырьевых смесей 1-5 являются оптимальными.

В процессе обжига клинкера Na_2SiF_6 и шлаки свинцового производства оказывают минерализующее действие, лигносульфонат технический совместно с Na_2SiF_6 оказывают разжижающее действие и снижают влажность шлама на 6-10%, температура обжига снижается с 1400 до 1250-1300°C, содержание $CaO_{cвоб}$ снижается, удельный расход тепла на обжиг 1 кг клинкера уменьшается с 4933 кДж/кг (контрольная смесь) до 3910-3950 кДж/кг, удельный расход условного топлива снижается с 168,8 до 133,3-134,7 кг на тонну клинкера.

Снижение удельного расхода топлива происходит за счет уменьшения влажности шлама с 34 до 25-26%, понижения температуры обжига клинкера с 1400°C у прототипа до 1250-1300°C в предлагаемых сырьевых смесях.

Это позволит увеличить производительность вращающейся печи и снизить себестоимость клинкера.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Сырьевая смесь для производства портландцементного клинкера, включающая известняк, отходы угледобычи, содержащие 20-24% угля, тефритобазальт и шлак свинцового производства, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит кремнефтористый натрий и лигносульфонат технический при следующем соотношении компонентов, мас.%: тефритобазальт - 9-13; отходы угледобычи - 7-23; шлак свинцового производства - 1-7; кремнефтористый натрий - 0,2-2,2; лигносульфонат технический - 0,2-0,5; известняк - остальное.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2