

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042807**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.03.27**

(51) Int. Cl. **C04B 7/44** (2006.01)  
**C04B 7/42** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**202100289**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.12.22**

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЛИНКЕРА БЕЛОГО ЦЕМЕНТА**

(43) **2023.03.24**

(56) RU-C1-2633620  
SU-A1-1043125  
SU-A1-1002265  
RU-C1-2060979

(96) **2021000142 (RU) 2021.12.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "БЕЛГОРОДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г.  
ШУХОВА" (RU)**

(72) Изобретатель:  
**Мишин Дмитрий Анатольевич,  
Ковалев Сергей Викторович (RU)**

(57) Изобретение относится к способам получения клинкера белого цемента и может быть использовано в промышленности строительных материалов. Изобретение направлено на снижение температуры обжига клинкера белого цемента, увеличение его белизны, увеличение стабильности качественных характеристик клинкера белого цемента, увеличение производительности вращающихся печей сухого и комбинированного способов производства, снижение удельного расхода топлива на обжиг клинкера белого цемента. Это достигается тем, что способ получения клинкера белого цемента включает приготовление сырьевой смеси, подачу минерализатора, обжиг сырьевой смеси с минерализатором во вращающейся печи сухого способа производства и резкое охлаждение клинкера белого цемента в воде. Причем сырьевая смесь перед обжигом смешивается с пылью пылеулавливающих устройств, обжиг происходит при температуре 1250-1350°C, а во вращающуюся печь сухого способа производства через пылевую форсунку подается пылевидный минерализатор  $2C_2S \cdot CaF_2$  в количестве 1,5-11% в область температур материала 845-1255°C, при этом угол между горизонтальной осью поперечного сечения вращающейся печи сухого способа производства и линией, проходящей через оси палевой форсунки и топливной форсунки, составляет 30-90°, расстояние между осями топливной форсунки и пылевой форсунки составляет 250-2500 мм, расстояние, на которое пылевая форсунка выдвинута относительно топливной форсунки, составляет 0-2000 мм, угол наклона оси пылевой форсунки относительно оси топливной форсунки составляет 0-30°.

**B1****042807****042807****B1**

Изобретение относится к способам получения клинкера белого цемента и может быть использовано в промышленности строительных материалов.

Известен способ получения белого портландцемента (цемента), согласно которому с целью увеличения белизны в сырьевую смесь до обжига вводят добавку нитрит-нитрата кальция [Авторское свидетельство СССР на изобретение SU № 307989].

Недостатком данного способа является низкая производительность, высокий удельный расход топлива и недостаточная эффективность отбеливания (увеличение белизны происходит всего на 3-4%). Применение нитрит-нитрата кальция в качестве минерализатора обуславливает увеличение выбросов вредных окислов азота в атмосферу при обжиге.

Известен способ, при котором с целью увеличения белизны клинкера белого цемента и интенсификации процесса обжига в исходную сырьевую смесь вводят минерализатор кремнефтористый натрий [Грачян А.Н., Гайджуров П.П., Ротыч Н.В. Технология белого портландцемента. - М.: Стройиздат, 1970. - с. 15].

Недостатком данного способа является низкая эффективность отбеливания и недостаточное снижение температуры обжига.

Наиболее близким решением по технической сущности, принятым за прототип, является способ получения клинкера для белого цемента, осуществляемый по сухому способу производства. Согласно данному способу с целью уменьшения расхода топлива и снижения температуры обжига клинкера белого цемента к сырьевой смеси добавляют 0,4% фтористого кальция [Смарт Б. Увеличение производства белого цемента/ Б. Смарт// Цемент и его применение. - 1997. - № 3. - с. 16].

Недостатком способа является то, что использование минерализатора  $\text{CaF}_2$  согласно данному способу не приводит к увеличению белизны клинкера белого цемента.

Изобретение направлено на снижение температуры обжига клинкера белого цемента, увеличение его белизны, увеличение стабильности качественных характеристик клинкера белого цемента, увеличение производительности вращающихся печей сухого и комбинированного способов производства, снижение удельного расхода топлива на обжиг клинкера белого цемента.

Это достигается тем, что способ получения клинкера белого цемента, включает приготовление сырьевой смеси, подачу минерализатора, обжиг сырьевой смеси с минерализатором во вращающейся печи сухого способа производства и резкое охлаждение клинкера белого цемента в воде. Причем сырьевая смесь перед обжигом смешивается с пылью пылеулавливающих устройств, обжиг происходит при температуре 1250-1350°C, а во вращающуюся печь сухого способа производства через пылевую форсунку подается пылевидный минерализатор  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$  в количестве 1,5-11% в область температур материала 845-1255°C, при этом угол между горизонтальной осью поперечного сечения вращающейся печи сухого способа производства и линией, проходящей через оси пылевой форсунки и топливной форсунки составляет 30-90°, расстояние между осями топливной форсунки и пылевой форсунки составляет 250-2500 мм, расстояние, на которое пылевая форсунка выдвинута относительно топливной форсунки составляет 0-2000 мм, угол наклона оси пылевой форсунки относительно оси топливной форсунки составляет 0-30°.

В качестве минерализатора используется пылевидный минерализатор  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$ . Он может быть получен путем трехкратного обжига смеси реактивов квалификации "ч":  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  при температуре 980°C [D2. Мишин Д.А., Ковалев С.В., Чекулаев В.Г. Влияние способа ввода минерализатора на прочностные характеристики, морфологию и цвет портландцементного клинкера. Журнал "Цемент и его применение". - № 4, 2016. - с. 114] или путем обжига смеси, состоящей из природных компонентов при температуре 950-1040°C: карбонатного компонента с титром не менее 95% и содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 4% (известняк, мрамор, мел и т.д.); кремнеземсодержащего компонента с содержанием  $\text{SiO}_2$  не менее 90% и содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 2% (кварцевые пески, маршалит и т.д.); компонента, содержащего фторид кальция, с содержанием  $\text{CaF}_2$  не менее 75% (плавиковый шпат не ниже ФК-75 по ГОСТ 29220-91, фторид кальция "технический" и "чистый"). Содержание свободного оксида кальция после обжига не должно превышать 5%.

В качестве исходной сырьевой смеси используется смесь для получения клинкера белого цемента, состоящая из карбонатного компонента с низким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (например, мела месторождения ЗАО "Белгородский цемент") и глинистого компонента с низким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (например, каолина месторождения Журавлиный Лог). Характеристика сырьевых компонентов и сырьевой смеси на их основе представлена в табл. 1, где: ППП - потери при прокаливании сырьевой смеси;  $\text{R}_2\text{O}$  - содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ; КН - коэффициент насыщения; n - силикатный модуль; p - глиноземный модуль.

Таблица 1  
Характеристика исходных компонентов и сырьевой смеси  
для получения клинкера белого цемента

| Модули                        |      |       | Химический состав, масс. % |                  |                                |                                |       |      |                 |                  |       |
|-------------------------------|------|-------|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------|
| КН                            | n    | p     | ППП                        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O | Проч. |
| 0,9                           | 3,63 | 21,75 |                            |                  |                                |                                |       |      |                 |                  |       |
| Мел ЗАО «Белгородский цемент» |      |       | 42,40                      | 1,86             | 0,38                           | 0,14                           | 54,74 | 0,23 | 0,01            | 0,08             | 0,16  |
| Каолин «Журавлиный Лог»       |      |       | 7,45                       | 71,18            | 19,23                          | 0,36                           | 0,07  | 0,43 | 0               | 0                | 1,28  |
| Сырьевая смесь                |      |       | 35,78                      | 15,00            | 3,95                           | 0,18                           | 44,38 | 0,27 | 0,01            | 0,06             | 0,37  |

Изобретение поясняется чертежом, где на фиг. 1 изображена схема вращающейся печи сухого способа производства; на фиг. 2 изображен поперечный разрез печи вращающейся печи сухого способа производства; на фиг. 3 изображен продольный разрез вращающейся печи сухого способа производства.

Согласно заявленному способу (фиг. 1) сырьевая смесь смешивается с пылью пылеулавливающих устройств в силосе сырьевой муки (на чертежах не показан), откуда подается в газопровод между I и II ступенями системы циклонных теплообменников 2. Через систему циклонных теплообменников 2 сырьевая смесь поступает в корпус 1 вращающейся печи сухого способа производства. Сырьевая смесь перемещается от холодного обреза вращающейся печи сухого способа производства к горячему обреза. Со стороны горячего обреза вращающейся печи сухого способа производства установлена топливная форсунка 3 и пылевая форсунка 4, служащая для подачи пылевидного минерализатора  $2C_2S \cdot CaF_2$  во вращающуюся печь сухого способа производства.

Положение форсунки во вращающейся печи сухого способа производства поясняется на фиг. 2 и фиг. 3 и описывается следующими параметрами:

А - угол между горизонтальной осью поперечного сечения вращающейся печи сухого способа производства и линией, проходящей через оси пылевой форсунки 4 и топливной форсунки 3;

Б, В - смещение топливной форсунки 3 относительно вертикальной и горизонтальной оси вращающейся печи сухого способа производства соответственно;

Г - расстояние между осями топливной 3 и пылевой 4 форсунок;

Д - расстояние, на которое пылевая форсунка 4 выдвинута относительно топливной форсунки 3;

Е - угол наклона оси пылевой форсунки 4 относительно оси топливной форсунки 3.

Способ получения клинкера белого цемента осуществляется следующим образом. Приготовленная сырьевая смесь с влажностью около 1% подается в силос сырьевой муки, куда поступает пыль пылеулавливающих устройств вращающейся печи сухого способа производства. В силосе сырьевой муки происходит смешение сырьевой смеси и пыли пылеулавливающих устройств. Далее сырьевая смесь подается через систему циклонных теплообменников 2 в корпус 1 вращающейся печи сухого способа производства со стороны холодного обреза. Корпус 1 вращающейся печи сухого способа производства представляет собой вращающийся стальной барабан с уклоном 3,0-4,5%. Скорость вращения барабана составляет 2-4 об/мин. За счет уклона и вращения барабана сырьевая смесь перемещается от холодного обреза вращающейся печи сухого способа производства к горячему обреза печи вращающейся печи сухого способа производства. При этом происходит постепенный нагрев сырьевой смеси и ее физико-химические превращения. Со стороны горячего обреза вращающейся печи сухого способа производства установлены топливная форсунка 3 и пылевая форсунка 4. Через пылевую форсунку 4 подается пылевидный минерализатор  $2C_2S \cdot CaF_2$ , предварительно измельченный до остатка на сите № 02 не более 5% и остатка на сите № 008 не более 20%. В зависимости от типоразмера вращающейся печи сухого способа производства для подачи пылевидного минерализатора  $2C_2S \cdot CaF_2$  в область температур материала 845-1255°C положение пылевой форсунки 5 должно иметь следующие параметры: А = 30-90°; Б = В = 150-250 мм; Г = 250-2500 мм; Д = 0-2000 мм; Е = 0-30°. Скорость вылета струи пылевидного минерализатора  $2C_2S \cdot CaF_2$  должна составлять 30-150 м/с. Пылевидный минерализатор  $2C_2S \cdot CaF_2$  вводится в количестве 1,5-11%. Обжиг клинкера белого цемента производится при температуре 1250-1350°C. Температура отходящих газов при этом составляет 250-380°C. Содержание R<sub>2</sub>O в клинкере белого цемента не должно превышать 1,2%. Охлаждение клинкера белого цемента водяное.

Важнейшим фактором повышения белизны клинкера белого цемента является предотвращение кристаллизации алюмоферритов кальция и внедрения ионов железа в структуру силикатных фаз [ДЗ Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В. Белый портландцемент/ Под ред. А.П. Зубехина. - Ростов н/Д: Ред. ж. "Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион", 2004. -сС. 66]. Вследствие возврата пыли пылеулавливающих устройств во вращающейся печи сухого способа производства происходит циркуляция и накопление солей щелочных металлов, [Д4 - Классен, В.К. Обжиг портландцементного клинкера/ В.К. Классен. - Красноярск.: Стройиздат, Красноярск. отд., 1994. - с. 12], что приводит к увеличению содержания R<sub>2</sub>O в клинкере белого цемента. В присутствии R<sub>2</sub>O, связанного с кислородсодержащим анионом, при температуре обжига до 1250-1300°C вместо алюмоферритов кальция образуются алюмоферриты натрия и калия по схеме:

- 1)  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{R}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}$
- 2)  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{R}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}$
- 3)  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{R}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{R}_2\text{O} \cdot (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3$

Алюмоферриты натрия и калия обладают меньшей окрашивающей способностью и не дают связанному в алюмоферриты натрия и калия железу внедряться в структуру силикатных фаз. Это приводит к увеличению белизны клинкера белого цемента. При увеличении температуры свыше 1300-1350°C алюмоферриты натрия и калия теряют  $\text{R}_2\text{O}$  с образованием алюмоферритов промежуточного состава  $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При дальнейшем увеличении температуры алюмоферриты натрия и калия разрушаются. В результате высвобождения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от связи с  $\text{R}_2\text{O}$  начинают формироваться алюмоферриты кальция, а также происходит внедрение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в структуру силикатных фаз. Это приводит к резкому снижению белизны клинкера белого цемента. Ввод пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$  в область температур материала 845-1255°C позволяет снизить температуру обжига до 1250-1350°C с сохранением алюмоферритов натрия. Ограничение по содержанию  $\text{R}_2\text{O}$  в клинкере белого цемента, не более 1,2%, обосновано рекомендациями мировых производителей цемента [D5 L. Zongshou, X. Weihong, C. Wei. Cementitious materials science: theories and applications. Gruyter, Walter de GmbH, Edition 1, 2019, p. 39]. Увеличение содержания  $\text{R}_2\text{O}$  свыше 1,2% ведет к снижению прочности цемента.

Минимальное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  является одним из условий достижения высокой белизны. Чтобы показать возможность применения заявленного способа для получения клинкера белого цемента высокой степени белизны при низком и повышенном содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в нем, исходная сырьевая смесь (состав представлен в табл. 1) была откорректирована по  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до получения составов сырьевой смеси, при обжиге которых получается клинкер белого цемента, содержащий 0,28; 0,5; 0,7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Качественную оценку заявленного способа проводили по содержанию свободного оксида кальция ( $\text{CaO}_{\text{св}}$ ) в клинкере белого цемента, степени белизны, оцениваемой по коэффициенту яркости клинкера белого цемента, обожженного при контрольных температурах ( $t_{\text{обж}}$ ), а также по прочности при сжатии цемента из клинкера белого цемента, измеренной в малых образцах из пластичного цементного теста в возрасте 28 суток ( $R_{\text{сж}}$ ). Состав сырьевых смесей и характеристика клинкера белого цемента на их основе представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Характеристика клинкера белого цемента, полученного из смесей обычным и заявленным способами

| № | Состав сырьевой смеси                                                                                                     | Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в клинкере, % | $t_{\text{обж}}$ , °C | Содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в клинкере, % | Степень белизны клинкера, % | $R_{\text{сж}}$ , МПа |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | Сырьевая смесь без добавок                                                                                                | 0,28                                             | 1500                  | 0                                                 | 79                          | 43,83                 |
| 2 | Сырьевая смесь + 1,2% $\text{Na}_2\text{O}$                                                                               |                                                  | 1500                  | 0,72                                              | 79,5                        | 48,06                 |
| 3 | <b>Сырьевая смесь + 1,2% <math>\text{Na}_2\text{O}</math> + 8,11% <math>2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2</math></b> |                                                  | <b>1300</b>           | <b>2,21</b>                                       | <b>89</b>                   | <b>45,73</b>          |
| 4 | Сырьевая смесь без добавок                                                                                                | 0,5                                              | 1500                  | 0                                                 | 70                          | 49,33                 |
| 5 | Сырьевая смесь + 1,2% $\text{Na}_2\text{O}$                                                                               |                                                  | 1500                  | 0,48                                              | 69,5                        | 48,11                 |
| 6 | <b>Сырьевая смесь + 1,2% <math>\text{Na}_2\text{O}</math> + 8,11% <math>2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2</math></b> |                                                  | <b>1300</b>           | <b>0,83</b>                                       | <b>83</b>                   | <b>49,75</b>          |
| 7 | Сырьевая смесь без добавок                                                                                                | 0,7                                              | 1500                  | 0                                                 | 62                          | 42,49                 |
| 8 | Сырьевая смесь + 1,2% $\text{Na}_2\text{O}$                                                                               |                                                  | 1500                  | 0,34                                              | 62                          | 44,46                 |
| 9 | <b>Сырьевая смесь + 1,2% <math>\text{Na}_2\text{O}</math> + 8,11% <math>2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2</math></b> |                                                  | <b>1300</b>           | <b>0,61</b>                                       | <b>78</b>                   | <b>44,13</b>          |

Образцы клинкера белого цемента без ввода пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$  (№ 1, № 2, № 4, № 5, № 7, № 8 табл. 2) обжигали при 1500°C. Обжиг образцов клинкера белого цемента без пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$  при температуре ниже 1500°C приводит к высокому содержанию  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , что недопустимо. Образцы клинкера белого цемента, полученные вводом пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$  заявленным способом (№ 3, № 6, № 9 табл. 2), обжигали при температуре 1300°C. По содержанию  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , при вводе пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$  заявленным способом, можно заключить, что при температуре 1300°C процессы клинкерообразования завершены. Это позволяет снизить температуру обжига. Происходит увеличение степени белизны образцов, полученных вводом пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$  заявленным способом по отношению к составам без пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$ . Получение клинкера белого цемента сортовой белизны становится возможным при повышенном содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в нем (до 0,7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Прочность при сжатии образцов цемента из клинкера белого цемента, полученного вводом пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$  заявленным способом, не уступает прочности контрольных образцов клинкера белого цемента без пылевидного минерализатора  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$ .

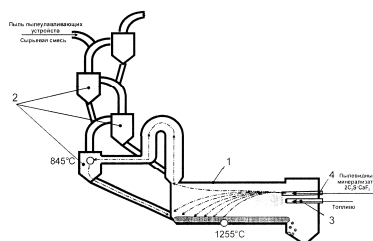
Получение клинкера заявленным способом может также осуществляться во вращающихся печах комбинированного способа производства. Вращающиеся печи сухого и комбинированного способов производства могут быть дополнительно оснащены декарбонизатором.

Использование заявляемого изобретения позволит:

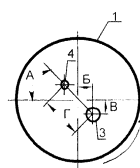
- 1) повысить белизну клинкера белого цемента на 10-16% абс. без снижения прочностных характеристик цемента на его основе.
- 2) снизить температуру обжига клинкера белого цемента до 1250-1350°C;
- 3) увеличить стабильность качественных характеристик клинкера белого цемента за счет увеличения стабильности работы вращающейся печи, которая регулируется за счет изменения количества подаваемого минерализатора;
- 4) увеличить производительность вращающихся печей сухого и комбинированного способов производства на 10-15% за счет уменьшения температуры обжига клинкера белого цемента;
- 5) снизить удельный расход топлива на обжиг клинкера белого цемента во вращающейся печи сухого способа производства на 10%, а во вращающейся печи комбинированного способа производства на 5-7% за счет снижения температуры обжига клинкера белого цемента и увеличения производительности вращающейся печи.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

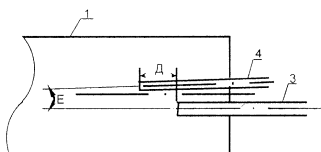
Способ получения клинкера белого цемента, включающий приготовление сырьевой смеси, подачу минерализатора, обжиг сырьевой смеси с минерализатором во вращающейся печи сухого способа производства и резкое охлаждение клинкера белого цемента в воде, отличающийся тем, что сырьевая смесь перед обжигом во вращающейся печи смешивается с пылью пылеулавливающих устройств, обжиг происходит при температуре 1250-1350°C, а во вращающуюся печь сухого способа производства через пылевую форсунку подается пылевидный минерализатор  $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaF}_2$  в количестве 1,5-11% в область температур материала 845-1255°C, при этом угол между горизонтальной осью поперечного сечения вращающейся печи сухого способа производства и линией, проходящей через оси пылевой форсунки и топливной форсунки, составляет 30-90°, расстояние между осями топливной форсунки и пылевой форсунки составляет 250-2500 мм, расстояние, на которое пылевая форсунка выдвинута относительно топливной форсунки, составляет 0-2000 мм, угол наклона оси пылевой форсунки относительно оси топливной форсунки составляет 0-30°.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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