

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202100289** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.03.24

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

(22) Дата подачи заявки
2021.12.22

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЛИНКЕРА БЕЛОГО ЦЕМЕНТА

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

(72) Изобретатель:

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

**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 1350-1350°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 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°.

**202100289
A1**

202100289

A1

Способ получения клинкера белого цемента

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. [Грачьев 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 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: $1250-1350^\circ\text{C}$, 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 $845-1255^\circ\text{C}$, при этом угол между горизонтальной осью поперечного сечения вращающейся печи сухого способа производства и линией, проходящей через оси пылевой форсунки и топливной форсунки составляет $30-90^\circ$, 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 $0-30^\circ$.

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»: CaCO_3 , SiO_2 , 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 Fe_2O_3 не более 4% (известняк, мрамор, мел и т.д.); кремнеземсодержащего компонента с содержанием SiO_2 не менее 90% и содержанием Fe_2O_3 не более 2% (кварцевые пески, маршалит и т.д.); компонента, содержащего фторид кальция, с содержанием 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 Fe_2O_3 (например, мела месторождения ЗАО «Белгородский цемент») и глинистого компонента с низким содержанием Fe_2O_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; R_2O – содержание Na_2O и K_2O в пересчете на Na_2O ; 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_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	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 1, откуда подается в газоход между I и II ступенями системы циклонных теплообменников 2. Через систему циклонных теплообменников 2 сырьевая смесь поступает в корпус 3 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 4 и пылевая форсунка 5, 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 6 и топливной форсунки 5;

Б, В – смещение топливной форсунки 5 относительно вертикальной и горизонтальной оси вращающейся печи сухого способа производства соответственно;

Г – расстояние между осями топливной 5 и пылевой 6 форсунок;

Д – расстояние, на которое пылевая форсунка 6 выдвинута относительно топливной форсунки 5;

Е – угол наклона оси пылевой форсунки 6 относительно оси топливной форсунки 5.

Способ получения клинкера белого цемента осуществляется следующим образом. Приготовленная сырьевая смесь с влажностью около 1% подается в силос сырьевой муки 1, куда поступает пыль пылеулавливающих устройств вращающейся печи сухого способа производства. В силосе сырьевой муки 1 происходит смешение сырьевой смеси и пыли пылеулавливающих устройств. Далее сырьевая смесь подается через систему циклонных теплообменников 2 в корпус 3 вращающейся печи сухого способа производства со стороны холодного обреза. Корпус 3 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 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 4 и пылевая форсунка 5. Через пылевую форсунку 5 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: $A = 30-90^\circ$; $B = C = 150-250$ мм; $\Gamma = 250-2500$ мм; $D = 0-2000$ мм; $E = 0-30^\circ$. 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_2O 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 [D3 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. – С. 66]. Вследствие возврата пыли пылеулавливающих устройств во вращающейся печи сухого способа производства происходит циркуляция и накопление солей щелочных металлов, [D4 - Классен, В.К. Обжиг портландцементного клинкера / В.К. Классен. – Красноярск.: Стройиздат, Красноярск. отд., 1994. – С. 12], что приводит к увеличению содержания R_2O в клинкере белого цемента. В присутствии R_2O , связанного с кислородсодержащим анионом, при температуре обжига до 1250-1300°C вместо алюмоферритов кальция образуются алюмоферриты натрия и калия по схеме:

- 1) $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + R_2O \rightarrow R_2O \cdot Al_2O_3 + 2CaO \cdot Fe_2O_3 + 2CaO$
- 2) $2CaO \cdot Fe_2O_3 + R_2O \rightarrow R_2O \cdot Fe_2O_3 + 2CaO$
- 3) $R_2O \cdot Al_2O_3 + R_2O \cdot Fe_2O_3 \rightarrow R_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3$.

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 выше 1300-1350°C алюмоферриты натрия и калия теряют R_2O с образованием алюмоферритов промежуточного состава $R_2O \cdot nAl_2O_3 \cdot mFe_2O_3$. При дальнейшем увеличении температуры алюмоферриты натрия и калия разрушаются. В результате высвобождения Fe_2O_3 от связи с R_2O начинают формироваться алюмоферриты кальция, а также происходит внедрение Fe_2O_3 в структуру силикатных фаз. Это приводит к резкому снижению белизны клинкера белого цемента. Ввод пылевидного минерализатора $2C_2S \cdot CaF_2$ в область температур материала 845-1255°C позволяет снизить температуру обжига до 1250-1350°C с сохранением алюмоферритов натрия. Ограничение

по содержанию R_2O 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 R_2O свыше 1,2% ведет к снижению прочности цемента.

Минимальное содержание Fe_2O_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 Fe_2O_3 в нем, исходная сырьевая смесь (состав представлен в табл. 1) была откорректирована по Fe_2O_3 до получения составов сырьевой смеси, при обжиге которых получается клинкер белого цемента, содержащий 0,28; 0,5; 0,7% Fe_2O_3 . Качественную оценку заявленного способа проводили по содержанию свободного оксида кальция ($CaO_{св}$) в клинкере белого цемента, степени белизны, оцениваемой по коэффициенту яркости клинкера белого цемента, обожженного при контрольных температурах ($t_{обж}$), а также по прочности при сжатии цемента из клинкера белого цемента, измеренной в малых образцах из пластичного цементного теста в возрасте 28 суток ($R_{сж}$). 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 Fe_2O_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% Na_2O		1500	0,72	79,5	48,06
3	Сырьевая смесь + 1,2% Na_2O + 8,11% $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$		1300	2,21	89	45,73
4	Сырьевая смесь без добавок	0,5	1500	0	70	49,33
5	Сырьевая смесь + 1,2% Na_2O		1500	0,48	69,5	48,11
6	Сырьевая смесь + 1,2% Na_2O + 8,11% $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$		1300	0,83	83	49,75
7	Сырьевая смесь без добавок	0,7	1500	0	62	42,49
8	Сырьевая смесь + 1,2% Na_2O		1500	0,34	62	44,46
9	Сырьевая смесь + 1,2% Na_2O + 8,11% $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaF}_2$		1300	0,61	78	44,13

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 Fe_2O_3 в нем (до 0,7% Fe_2O_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.

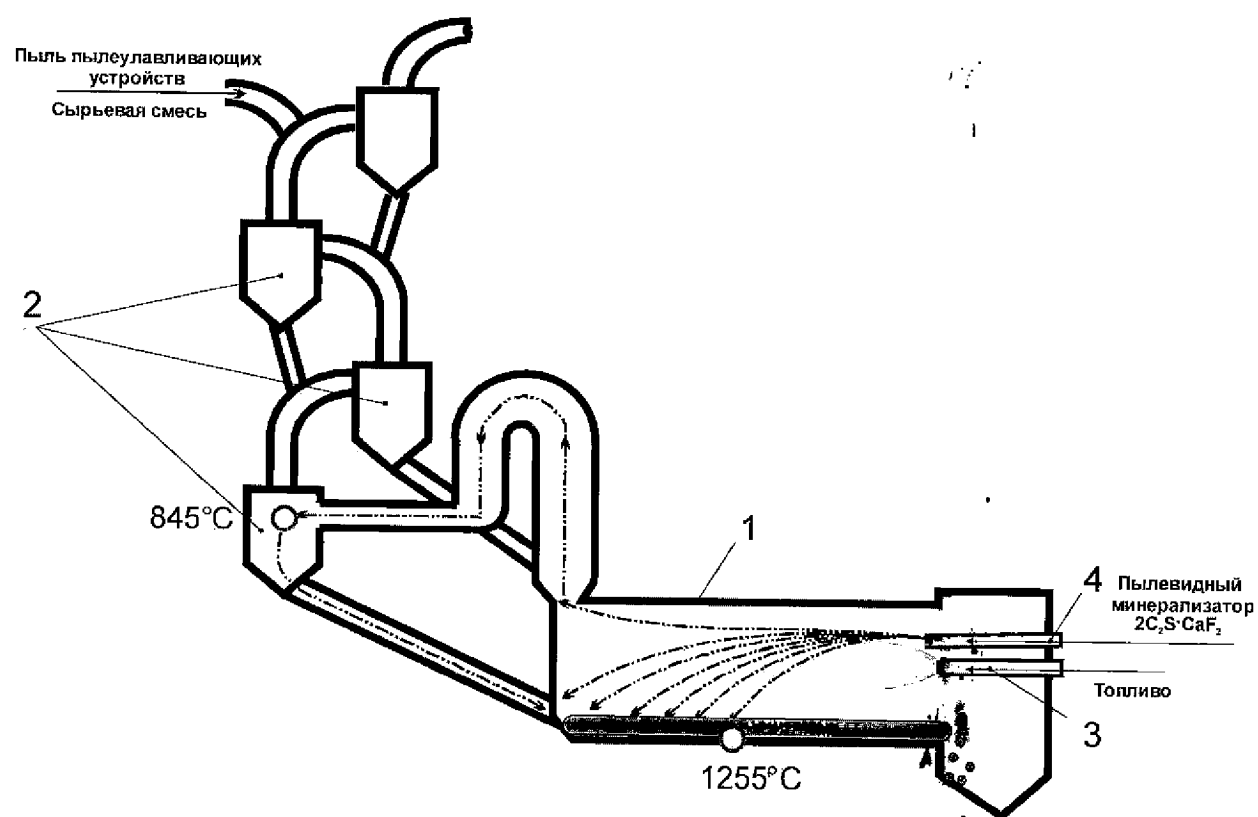
Использование заявляемого изобретения позволит:

- 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;

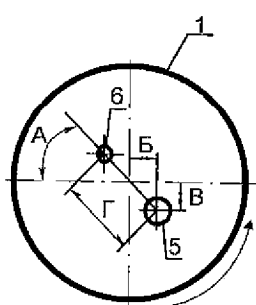
Формула изобретения

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 $2C_2S \cdot CaF_2$ 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 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°.

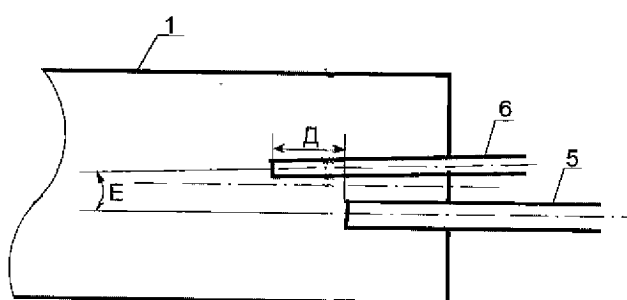
Способ получения клинкера белого цемента



Фиг. 1.



Фиг. 2



Фиг. 3

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202100289

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C04B 7/44 (2006.01)

C04B 7/42 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C04B 7/42, 7/44

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, Google Patents,

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2633620 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА") 2017-10-16	1
A	SU 1043125 A1 (МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА) 1983-09-23	1
A	SU 1002265 A1 (КАЗАХСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ) 1983-03-07	1
A	RU 2060979 C1 (ТОВАРИЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ПАТЕНТ-ПРИЗ") 1996-05-27	1

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

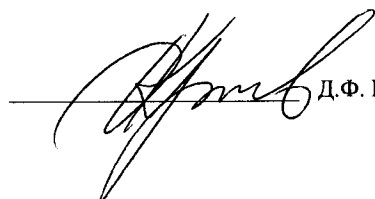
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **27/04/2022**

Уполномоченное лицо:

Начальник отдела механики,
физики и электротехники

 Д.Ф. Крылов