



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012134286/03, 10.08.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.08.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.08.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2014 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 10.07.2015 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 79284 U1, 27.12.2008 . RU 2138457 C1, 27.09.1999 . RU 2010136608A1, 10.03.2012 . RU 2035425 C1, 20.05.2005 . RU 2388710 C1, 10.05.2010 . CN 101468882 A1. 01.07.2009 . US 8187374 B2, 29.05.2012 . US 2004157181A1, 12.08.2004

Адрес для переписки:

125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр.2, ФГБУ науки ОИВТ РАН, ПЛГ, Е.И. Вахромкиной

(72) Автор(ы):

**Власов Анатолий Сергеевич (RU),
Делицын Леонид Михайлович (RU),
Короткий Василий Михайлович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области промышленного производства цемента, более конкретно к способу производства цементного клинкера из высокоглиноземистых золошлаковых отходов угольных электростанций, и может найти применение, в том числе при переработке золоотвалов Экибастузской ГРЭС. Технический результат заключается в создании экологически чистой технологии производства клинкера и расширении масштабов его производства из золошлаковых отходов угольных электростанций без использования глины и глинистых пород. Способ производства цементного клинкера, включающий классификацию и магнитную сепарацию сырьевой смеси, содержащей золошлаковые отходы угольных электростанций, получение глиноземного концентрата, смешивание его с известняком и обжиг, отличающийся тем, что на первой стадии, после извлечения магнитной фракции из сырьевой смеси,

остаток обрабатывают щелочью до полного выщелачивания кремнезема, образовавшийся глиноземный концентрат спекают с известняком при температуре 1150-1200°C с получением спека, из которого содовым раствором выщелачивают алюминат натрия, полученный раствор силиката натрия обрабатывают углекислым газом с получением аморфного кремнезема и образовавшийся раствор углекислого натрия обрабатывают известью; на второй стадии полученную твердую фазу спекают с известняком при температуре 1400-1450°C до образования цементного клинкера, причем корректировку химического состава цементного клинкера производят при смешении и спекании белитового шлама с известняком, а раствор алюмината натрия, образующегося при выщелачивании спека глиноземного концентрата с известняком, используют для производства глинозема.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 7/44 (2006.01)
C01F 7/38 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012134286/03, 10.08.2012

(24) Effective date for property rights:
10.08.2012

Priority:

(22) Date of filing: 10.08.2012

(43) Application published: 20.02.2014 Bull. № 5

(45) Date of publication: 10.07.2015 Bull. № 19

Mail address:

125412, Moskva, ul. Izhorskaja, 13, str.2, FGBU
nauki OIVT RAN, PLG, E.I. Vakhromkinoj

(72) Inventor(s):

Vlasov Anatolij Sergeevich (RU),
Delitsyn Leonid Mikhajlovich (RU),
Korotkij Vasilij Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Ob"edinennyj institut
vysokikh temperatur Rossijskoj akademii nauk
(OIVT RAN) (RU)(54) **PRODUCTION OF CEMENT CLINKER**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to industrial production of cement, particularly, to production of cement clinker from high-alumina ash-and-slag wastes of electric power stations and can be used in processing of ash dumps of Ekibastuz Hydroelectric Power Station. Proposed process comprises classification and magnetic separation of stock mix containing ash-and-slag wastes of coal power stations, preparation of alumina concentrate, mixing is with limestone and annealing. It differs from known processes in that during first stage after extraction of magnetic fraction from stock mix, the residue is processed with alkali to complete leaching. Obtained alumina concentrate is sintered with

limestone at 1150-1200°C to get the cake. The latter is processed with soda solution to leach sodium aluminate while sodium silicate solution is processed with carbonic acid to get amorphous alumina. Obtained sodium carbonate solution is processed with lime. At second stage obtained solid phase is sintered with limestone at 1400-1450°C to get cement clinker. Note here that cement clinker chemical composition is corrected at mixing and sintering of belite slime with limestone. Sodium aluminate solution formed at leaching of alumina silicate cake with limestone is used for production of alumina.

EFFECT: non-polluting process, increased output.

Изобретение относится к области промышленного производства цемента, более конкретно, к способу производства цементного клинкера из высокоглиноземистых золошлаковых отходов угольных электростанций, и может найти применение, в том числе, при переработке золоотвалов Экибастузской ГРЭС.

5 Известен способ производства цемента, включающий классификацию сырьевых глинистых и известняковых материалов, их смешивание и подачу во вращающуюся обжиговую печь (см. Алексеев Б.В., Барбашев Г.К. Производство цемента, 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1985, с. 31).

10 Известный способ производства цемента по сухому способу включает, в том числе, сушку, усреднение и корректировку состава шихты, охлаждение клинкера, введение добавок и измельчение клинкера. В качестве исходных сырьевых материалов на некоторых цементных заводах используют отходы различных отраслей промышленности, в том числе доменные шлаки и нефелиновый (белитовый) шлак, который полностью заменяет глинистый компонент и на 50% известняковый.

15 Недостатками известного способа являются необходимость функционирования вблизи месторождений сырьевых материалов для уменьшения транспортных расходов, а также требование иметь неприкосновенный запас сырьевых материалов на случай прекращения добычи сырья и поставок других материалов на сроки от 5 до 45 суток и более.

20 Известен способ производства цемента, состоящий в совместном помоле портландцементного клинкера с различного рода добавками, придающими цементу нужные качества. При этом для производства 1 т клинкера используются 1,2-1,3 т известняка (основного источника CaO) и 0,28-0,3 т глины или глинистых пород, являющихся основным источником SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ (см. Строительные материалы: 25 Справочник / Под ред. А.С. Болдырева, П.П. Золотова. - М.: Стройиздат, 1989. Стр. 59-74).

Известная технология производства портландцемента сводится к следующим операциям: изготовлению сырьевой смеси надлежащего состава, ее обжига до спекания и помола получающегося клинкера. Большая часть клинкера производится так 30 называемым «мокрым способом», при котором легче достигнуть тонкого измельчения исходных материалов и получить их однородную смесь. Получаемая при этом суспензия сырьевых материалов (шлак) обычно содержит 32-45% воды. Сырьевой шлак поступает во вращающуюся печь для обжига, где движется навстречу горячему теплоносителю (продуктам сгорания топлива). В начале печи шлак подсушивается и, передвигаясь 35 дальше, попадает в зону с температурой 550-800°C, где происходит дегидратация водных алюмосиликатов глины. Далее материал попадает в зону с температурой 900-1000°C, где карбонат кальция (известняк) диссоциирует с образованием оксида кальция, который, в свою очередь, вступает в твердофазные реакции с продуктами дегидратации глины, состоящими преимущественно из оксидов алюминия и кремния.

40 В результате протекания этих реакций образуются двухкальциевый силикат 2CaOSiO₂ (белит) и однокальциевый алюминат (CaOAl₂O₃). При дальнейшем повышении температуры до 1200-1250°C скорость протекания твердофазных реакций увеличивается: весь оксид кремния переходит в двухкальциевый силикат (белит), однокальциевый алюминат насыщается оксидом кальция и образует различные алюминаты кальция. 45 Часть оксида кальция при этом остается в свободном состоянии. При повышении температуры материала до температур 1400-1450°C в материале появляется жидкая фаза и происходит образование основных клинкерных минералов - трехкальциевого

силиката (алита), двухкальциевого силиката (белита), алюминатов кальция и др., в результате чего материал вновь твердеет (так как образуются более тугоплавкие минералы) и образуется клинкер.

В известной технологии производства клинкера приготовление сырьевой смеси производится в одну стадию, при которой все компоненты шихты смешиваются сразу без учета последовательности вступления их в химические реакции. При нагревании материала до 1200-1250°C в материале проходят только твердофазные реакции и заканчивается образование двухкальциевого силиката и алюминатов кальция. В образовавшемся материале остается значительное количество свободного оксида кальция, а образование основных клинкерных минералов происходит при температуре 1400-1450°C.

Таким образом существенным недостатком известного способа производства цементного клинкера является невозможность замены глины или глинистых пород другими материалами, в частности золой от сжигания углей. Кроме того, в данном одностадийном процессе производства клинкера тепловая обработка материала от сушки до спекания происходит непрерывно и корректировка химического состава материала по ходу процесса невозможна.

Известен способ производства цементного клинкера, включающий подготовку и обжиг исходного сырья с добавлением золошлаковых отходов угольных электростанций (см. Борисенко Л.Ф. и др. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций. - М., 2001, с. 52). Особенностью такого способа является возможность использования аппаратов для щелочной обработки золошлаковых отходов, уже освоенных глиноземной промышленностью, в том числе при переработке нефелинового сырья и высококремнистых бокситов.

Наиболее близким техническим решением к предложенному является способ производства цементного клинкера, включающий классификацию и магнитную сепарацию сырьевой смеси, содержащей золошлаковые отходы угольных электростанций, получение глиноземного концентрата, смешивание его с известняком и обжиг (см. патент RU 79284 U1, 27.12.2008 - прототип).

Однако реализация указанных технологий связана с трудностями получения необходимых количеств белитового шлама на линиях комплексного производства цемента и глинозема. Для преодоления указанных недостатков необходимо обеспечить использование средств для снижения потерь реагентов на выщелачивание и карбонизацию, а также дополнительных вращающихся печей для обжига промежуточных и конечных продуктов переработки.

Решаемой задачей изобретения является создание экологически чистой технологии производства целевых продуктов для их использования в металлургии и промышленности строительных материалов.

Технический результат заключается в устранении недостатков известных технических решений, упрощении технологии и расширении масштабов производства портландцементного клинкера и глинозема из золошлаковых отходов угольных электростанций без использования глины и глинистых пород.

Указанный технический результат достигается тем, что в способе производства цементного клинкера, включающем классификацию и магнитную сепарацию сырьевой смеси, содержащей золошлаковые отходы угольных электростанций, получение глиноземного концентрата, смешивание его с известняком и обжиг, согласно изобретению на первой стадии, после извлечения магнитной фракции из сырьевой смеси, остаток обрабатывают щелочью до полного выщелачивания кремнезема,

образовавшийся глиноземный концентрат спекают с известняком при температуре 1150-1200°C с получением спека, из которого содовым раствором выщелачивают алюминат натрия, полученный раствор силиката натрия обрабатывают углекислым газом с получением аморфного кремнезема и образовавшийся раствор углекислого натрия обрабатывают известью; на второй стадии полученную твердую фазу спекают с известняком при температуре 1400-1450°C до образования цементного клинкера, причем корректировку химического состава цементного клинкера производят при смешении и спекании белитового шлама с известняком, а раствор алюмината натрия, образующегося при выщелачивании спека глиноземного концентрата с известняком, используют для производства глинозема.

На первой стадии производства цементного клинкера из золошлаковых отходов получают продукт, пригодный для получения клинкера по химическому составу. Для этого вначале из золошлаковых отходов методом магнитной сепарации извлекают магнитную фракцию, имеющую высокое содержание Fe_2O_3 , которая может оказывать негативное влияние на ход последующих технологических операций. Современные магнитные аппараты могут выдавать магнитный концентрат с содержанием Fe_2O_3 до 55-60%, что позволяет использовать его в металлургии. В случае необходимости из золы методом флотации может быть извлечена большая часть углерода (недожога). Затем золу обрабатывают раствором щелочи (NaOH), что позволяет перевести в раствор значительную часть кремнезема (SiO_2), который в виде раствора силиката натрия направляется на регенерацию щелочи, а твердый остаток (глиноземный концентрат) направляется на дальнейшую переработку. Раствор силиката натрия, образующийся при выщелачивании кремнезема и направляемый на регенерацию щелочи, обрабатывается известью (CaO), в результате чего образуется белитовый шлам, содержащий практически только один чистый белит (так называемый «белый» шлам).

Глиноземный концентрат существенно отличается от исходной золы: в процессе растворения в щелочном растворе кремнезема и взаимного истирания частицы теряют первоначальную форму шариков, контактные границы срастания шариков и их сrostки вскрываются и шарики превращаются в комочки и агрегаты тонких частичек, сферическую форму сохраняют только шарики диаметром меньше 20 мкм, однако их поверхность вся покрыта ямками растворения. Поэтому химическая активность глиноземного концентрата значительно выше, чем исходной золы. Химический состав глиноземного концентрата также отличается от химического состава исходной золы повышенным содержанием оксида алюминия (в процентном отношении). Глиноземный концентрат спекают с известняком ($CaCO_3$) при известной оптимальной температуре 1200-1250°C. При этом расход известняка рассчитывается таким образом, чтобы хватило только на образование двухкальциевого силиката (белита) алюминатов кальция, так как в спеке не должно быть свободной извести, которая при этих температурах еще не образует клинкерных минералов, но будет вредной примесью в последующем процессе выщелачивания глинозема.

Образовавшийся спек охлаждают, размалывают и выщелачивают из него раствором соды алюминат кальция ($CaOAl_2O_3$). Образующийся в этом процессе алюминат натрия направляют на производство глинозема, а оставшийся твердый остаток, так называемый «серый» шлам, направляют на производство цементного клинкера. На этом этапе из спека извлекается 65-70% Al_2O_3 и его отношение к SiO_2 становится равным примерно 0,25, как это необходимо для производства цементного клинкера. «Серый» шлам состоит преимущественно из белита, но содержит также и другие соединения из золы

и часть соединений железа, оставшихся в золе после магнитной сепарации. На этом заканчивается первая стадия процесса производства цементного клинкера - получение из золы продукта, пригодного для получения клинкера нужного химического состава.

На второй стадии к образовавшемуся на первой стадии белитовому шламу добавляют дополнительное количество известняка, необходимое для превращения белита ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) в основной клинкерный минерал - алит, а также насыщения известью различных алюминатов кальция и превращения их в трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). На этом этапе вводятся и корректирующие добавки. Полученную шихту спекают при известной температуре образования основных клинкерных минералов $1400\text{-}1450^\circ\text{C}$ и получают цементный клинкер нужного химического и минералогического состава.

Такая двухстадийная технология схемы производства цементного клинкера из золы позволяет не использовать глинистые ископаемые и соответственно не строить карьеры для их добычи, что улучшает экологическую обстановку. При этом можно получать значительное количество глинозема - ценного и дефицитного в нашей стране сырья для алюминиевой промышленности, а также чистый белит для производства строительных материалов. Экологический эффект заключается в прекращении роста золоотвалов на угольных тепловых электростанциях.

Пример конкретного выполнения способа

Зола экибастузского угля после обработки физическими методами (магнитной сепарации и флотации) содержит (% вес.): SiO_2 - 61,2; Al_2O_3 - 28,1; Fe_2O_3 - 4,2; $\text{C}_{\text{общ}}$ (п.п.п.) - 2,3; проч. - 4,2. При обработке 1 т этой золы раствором щелочи (NaOH) растворяется 27% массы золы, расходуется 360 кг щелочи, образуется 549 кг силиката натрия (Na_2SiO_3) и 730 кг глиноземного концентрата.

В процессе регенерации щелочи из раствора силиката натрия расходуется 504 кг извести (CaO), для получения которой необходимо обжечь 900 кг известняка (CaCO_3), образуется вновь 279 кг щелочи, которая направляется в начало процесса обработки золы, и 936 кг гидросиликата кальция ($2\text{CaOSiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который представляет собой гидратированный минерал белит (2CaOSiO_2) - белитовый шлам. Как отмечалось ранее, белитовый шлам, получаемый в этом процессе, отличается высокой чистотой и может использоваться не только для производства обычного портландцементного клинкера, но и иметь более квалифицированные применения: использоваться для получения белых и цветных цементов, производства фарфоровых изделий и силикатного кирпича.

Для получения алюминатно-силикатного спека, имеющего необходимый минералогический состав для извлечения нужного количества Al_2O_3 , образовавшиеся 730 кг глиноземного концентрата необходимо спечь с 1468 кг известняка при температуре $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$. В результате этого процесса получится 1529,1 кг спека следующего состава (% вес.): CaOAl_2O_3 - 28,5; 2CaOSiO_2 - 64,1; $2\text{CaOFe}_2\text{O}_3$ - 4,7; проч. - 2,7.

Из полученного спека раствором соды (Na_2CO_3) выщелачивают CaOSiO_2 , на что расходуется 219,5 кг соды. В результате в раствор переходит 339,6 кг алюмината натрия (Na_2OSiO_2) и образуется 1614,2 кг твердого осадка (белитового шлама), содержащего (% вес.): $2\text{CaOSiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 73,5; CaOAl_2O_3 - 6,7; $2\text{CaOFe}_2\text{O}_3$ - 4,4; CaCO_3 - 12,8; проч. - 2,6. Химический состав этого шлама (% вес.): CaO - 51; SiO_2 - 21,2; Al_2O_3 - 4,3; Fe_2O_3 - 2,6; CO_2 - 5,6; H_2O - 5,6; проч. - 2,6. Раствор алюмината натрия направляется на производство глинозема (Al_2O_3). Из 339,6 кг алюмината натрия может быть получено

211 кг глинозема..

На этом заканчивается первая стадия производства цементного клинкера из золы углей - получение из золы продукта (белитового шлама), пригодного для получения цементного клинкера.

5 Вторая стадия производства цементного клинкера из золы состоит из совместного помола полученного белитового шлама с известняком и спекания этой смеси при температуре 1400-1450°C до образования клинкера нужного состава. К 1614,2 кг белитового шлама необходимо добавить 173,3 кг известняка и после обжига получится ~ 1527 кг цементного клинкера.

10 Таким образом из 1 т золы, обогащенной физическими методами, и указанного количества известняка получают 1527 кг цементного клинкера и ценные побочные продукты: 936 кг «белого белитового шлама» и 211 кг глинозема. Или наоборот, для производства 1 т цементного клинкера необходимо 0,65 т золы и 0,7 т известняка. При этом образуются побочные продукты: 0,61 т белитового шлама и 0,14 т глинозема.

15 В предложенном способе производства портландцементного клинкера и глинозема из отходов электростанций используется комбинированная технология переработки золошлаковых отходов, включающая химическое обогащение сырья и обжиг продукта во вращающихся высокотемпературных печах. Суть технологии химического обогащения заключается в их обработке едкой щелочью с получением раствора
20 силикатов натрия и обогащенного глиноземом алюминиевого сырья (Al_2O_3 до 50% и SiO_2 до 40%). Затем силикаты натрия обрабатываются гидроокисью кальция, в результате чего образуются едкая щелочь и белитовый шлак. Едкая щелочь направляется в голову процесса (рециркуляция щелочи), а алюминиевое сырье и белитовый шлак используются обычным образом. Для повышения качества
25 глиноземного сырья вначале проводится химическое обогащение ЗШО, а затем обогащенный продукт обрабатывается по технологии обжига.

Зола экибастузских углей по содержанию глинозема (25-28% Al_2O_3) практически сопоставима с нефелиновым концентратом, который производит ОАО "Апатит" для
30 Пикалевского завода. В то же время она характеризуется более высоким содержанием кремнезема и отсутствием щелочей. По сравнению с бокситами в золе содержится меньше железа и титана. При комплексном ее использовании возможно дополнительное извлечение галлия. Низкое содержание в золе железа, в отличие от бокситов, является благоприятным фактором для производства цемента в предложенной системе
35 производства.

Для указанных конструктивных характеристик предложенной системы и физико-химических условий производства цемента и глинозема из сырья ЗШО электростанций в ОИВТ РАН были проведены необходимые экспериментальные исследования и расчеты определяющих параметров процесса получения указанных целевых продуктов.

40 Приведем характерные оценки существующей ситуации в данной области. В настоящее время в России существует дефицит производства глинозема и цемента. Объемы производства этой продукции не покрывают потребности алюминиевой промышленности в глиноземе и строительной индустрии в цементе. При этом цены на глинозем и цемент постоянно увеличиваются. Существующая отечественная сырьевая
45 база алюминиевого производства, основанная на эксплуатации бокситовых месторождений Урала и Архангельской обл. не может обеспечить запросы в данном сырье. По этой причине бокситовое сырье ввозится из-за границы.

Сложившийся дефицит цемента и цены на него также сдерживают темпы и стоимость

строительства зданий и сооружений. В этой связи становятся очевидными перспективы использования высокоглиноземистой золы ГРЭС Свердловской обл. для промышленного производства глинозема, цемента и некоторой сопутствующей продукции. На сегодняшний день в золоотвалах Рефтинской ГРЭС находится 116 млн тонн золы, а Верхнетагильской - 38 млн тонн, что суммарно составляет 154 млн тонн. По химическому составу указанная зола может служить источником сырья для переработки на глинозем и цемент, ее количество будет непрерывно увеличиваться, т.к. на ближайшие 20 лет энергетическим топливом на ГРЭС будет оставаться уголь Экибастузского бассейна. При таких значительных запасах глиноземного и кремнеземного сырья возможно создание предложенной системы по производству цемента до 6 млн тонн в год и глинозема до 1 млн тонн в год со сроком эксплуатации не менее 50 лет.

Формула изобретения

Способ производства цементного клинкера, включающий классификацию и магнитную сепарацию сырьевой смеси, содержащей золошлаковые отходы угольных электростанций, получение глиноземного концентрата, смешивание его с известняком и обжиг, отличающийся тем, что на первой стадии, после извлечения магнитной фракции из сырьевой смеси, остаток обрабатывают щелочью до полного выщелачивания кремнезема, образовавшийся глиноземный концентрат спекают с известняком при температуре 1150-1200°C с получением спека, из которого содовым раствором выщелачивают алюминат натрия, полученный раствор силиката натрия обрабатывают углекислым газом с получением аморфного кремнезема и образовавшийся раствор углекислого натрия обрабатывают известью; на второй стадии полученную твердую фазу спекают с известняком при температуре 1400-1450°C до образования цементного клинкера, причем корректировку химического состава цементного клинкера производят при смешении и спекании белитового шлама с известняком, а раствор алюмината натрия, образующегося при выщелачивании спека глиноземного концентрата с известняком, используют для производства глинозема.

30

35

40

45