



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 7/32 (2024.01); C04B 7/44 (2024.01); Y02P 10/10 (2024.01); C04B 2111/20 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023130458, 23.11.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.11.2023Дата регистрации:
26.04.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.11.2023

(45) Опубликовано: 26.04.2024 Бюл. № 12

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Капустин Федор Леонидович (RU),
Пономаренко Александр Анатольевич (RU),
Шарафулина Яна Маратовна (RU),
Гороховский Александр Михайлович (RU),
Пономаренко Зинаида Григорьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 1158525 A1, 30.05.1985. RU
2794017 C1, 11.04.2023. RU 2353596 C1,
27.04.2009. RU 2052407 C1, 20.01.1996. SU 228581
A1, 18.03.1969. RU 2699090 C1, 03.09.2019. RU
2368678 C1, 27.09.2009. CN 114455865 A,
10.05.2022.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА ДЛЯ НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области производства высокоглиноземистого цемента способом спекания и может быть использовано для производства неформованных огнеупорных бетонов. Способ получения высокоглиноземистого цемента для неформованных огнеупорных бетонов включает приготовление тонкодисперсной смеси металлургического глинозема, известкового

компонента и добавки, увлажнение водой и брикетирование, обжиг и охлаждение клинкера, его дробление и помол. При этом в качестве добавки в сырьевую смесь вводят 0,2-0,5% фторида кальция от ее массы, а охлаждение клинкера проводят со скоростью 40-80°С/ч. Технический результат - получение высокоглиноземистого цемента с высокой скоростью твердения и прочностью. 4 табл.

RU 2 818 252 C1

RU 2 818 252 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C04B 7/32 (2024.01); C04B 7/44 (2024.01); Y02P 10/10 (2024.01); C04B 2111/20 (2024.01)

(21)(22) Application: **2023130458, 23.11.2023**

(24) Effective date for property rights:
23.11.2023

Registration date:
26.04.2024

Priority:

(22) Date of filing: **23.11.2023**

(45) Date of publication: **26.04.2024** Bull. № 12

Mail address:

620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

**Kapustin Fedor Leonidovich (RU),
Ponomarenko Aleksandr Anatolevich (RU),
Sharafulina Yana Maratovna (RU),
Gorokhovskij Aleksandr Mikhajlovich (RU),
Ponomarenko Zinaida Grigorevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Uralskij federalnyj universitet imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N. Eltsina" (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING HIGH-ALUMINA CEMENT FOR UNSHAPED REFRACTORY CONCRETE**

(57) Abstract:

FIELD: processing of cement, clay and stone.

SUBSTANCE: invention relates to production of high-alumina cement by sintering and can be used for production of unshaped refractory concrete. Method of producing high-alumina cement for unshaped refractory concrete involves preparing a fine mixture of metallurgical alumina, a lime component and an additive, moistening with water and briquetting, burning

and cooling of clinker, its crushing and grinding. At that, to crude mixture 0.2–0.5% of calcium fluoride of its weight is added as an additive, and the clinker is cooled at rate of 40–80 °C/h.

EFFECT: obtaining high-alumina cement with high rate of hardening and strength.

1 cl, 4 tbl

RU 2 818 252 C 1

RU 2 818 252 C 1

Изобретение относится к получению огнеупорных вяжущих материалов, а именно высокоглиноземистого цемента, который может быть использован в качестве вяжущего в составе неформованных огнеупоров и бетонных изделий, предназначенных для футеровок высокотемпературных металлургических агрегатов.

5 Высокоглиноземистые цементы обладают огнеупорностью, быстрым твердением и высокой прочностью. Их минеральный состав представлен в основном моноалюминатом кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (СА) и диалюминатом кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (СА₂). С увеличением в цементе количества минерала СА, который быстро реагирует с водой, повышается скорость его твердения в течение первых часов, а при большем содержании СА₂
10 возрастает огнеупорность вяжущего и огнеупорных бетонов на его основе. В качестве исходного сырья для производства высокоглиноземистых цементов используют, как правило, высокочистые материалы, химический состав которых содержит в основном оксиды Al_2O_3 и CaO с ограниченным количеством примесей Fe_2O_3 , Na_2O , SiO_2 и других.

15 Скорость образования алюминатов кальция при обжиге клинкера глиноземистого и высокоглиноземистого цементов лимитируется скоростью диффузии компонента сырьевой смеси с низкой скоростью диффузии, а именно оксида алюминия Al_2O_3 .

Поэтому для ускорения клинкерообразования алюминатный компонент, например, металлургический глинозем измельчают дополнительно до получения более мелких
20 частиц.

Повышение реакционной способности глиноземистого компонента достигается за счет увеличения его поверхности и степени дефектности кристаллической структуры и, как результат, высокой скорости взаимодействия тонких фракций глинозема с известковым компонентом. Одним из показателей происходящих изменений является
25 рост удельной поверхности глиноземистого компонента. В результате увеличения дисперсности компонентов при обжиге сырьевой смеси интенсифицируются гетерогенные химические взаимодействия на поверхности раздела их фаз, способствующие более раннему развитию процессов формирования жидкой фазы и основных минералов высокоглиноземистого клинкера.

30 Известен способ получения глиноземистого цемента спеканием в камерных нагревательных печах (туннельных или кольцевых), включающий измельчение кальциевого и алюминатного компонентов, их дозирование, перемешивание, увлажнение и брикетирование смеси, обжиг брикетов при температуре 1200-1250°C в камерной нагревательной печи и тонкий помол полученного клинкера. С целью повышения
35 прочности сырцовых брикетов в состав сырьевой смеси также вводят до 5% глиноземистого цемента [1].

Данная технология обжига клинкера глиноземистого цемента заимствована из технологии производства керамического кирпича и огнеупорных изделий и отличается
40 весьма длительным технологическим циклом. Керамический кирпич в туннельной печи обжигают в течение 20-30 ч, огнеупорные изделия - до 10 суток. Длительность процесса обжига обусловлена необходимостью равномерного нагрева и спекания изделий и сопровождается медленным охлаждением с целью получения равномерной и плотной их кристаллической структуры. Недостатками данного способа производства цемента являются повышенная длительность технологического цикла, значительная
45 материалоемкость применяемых обжиговых печей и низкая интенсивность обжига клинкера.

Известен другой способ получения глиноземистого цемента, включающий измельчение известкового и алюминатного компонентов до размера частиц не более

30 мкм, их дозирование, введение добавки глиноземистого цемента, перемешивание, увлажнение, брикетирование смеси под давлением не менее 15 МПа с получением брикетов размером не более 60 мм, их обжиг при температуре 1200-1250°C и тонкий помол продуктов обжига, в том числе с добавками [2]. Технический результат - сокращение технологического цикла производства глиноземистого цемента.

Однако глиноземистые цементы характеризуются низкой огнеупорностью и не могут быть использованы для получения неформованных огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками. Кроме того, пониженные температуры спекания глиноземистого клинкера не могут быть использованы для обжига высокоглиноземистого клинкера и, поэтому, предложенный способ не обеспечивает получение высокоглиноземистого цемента.

Известно, что для обжига при получении высокоглиноземистых цементов необходимо применение более высоких температур до 1380°C и более [3].

Известен способ получения высокоглиноземистого цемента для низкоцементных огнеупорных масс, включающий измельчение металлургического глинозема, дозировку его и мелкодисперсного мела, обеспечивающей химический состав шихты с мольным соотношением $Al_2O_3:CaO$ в диапазоне 1,28:1,00-1,40:1,00, перемешивание, увлажнение до влажности 25%, брикетирование при давлении 0,05-0,1 МПа, сушку и обжиг полученных брикетов при температуре 1200-1350°C с получением клинкера, содержащего фазу СА не менее 80 мас. %, его дробление и тонкий помол до остатка на сите №008 не более 10% [4].

За прототип выбран патент «Способ получения высокоглиноземистого цемента», заключающийся в приготовлении тонкодисперсной смеси металлургического глинозема, известкового компонента и добавки метилцеллюлозы, окомковании ее гранулированием, сушки гранул до влажности 1-2%, обжига при температуре 1450-1560°C, охлаждения полученного клинкера со скоростью 100-1600°C/час, дробления и измельчения до удельной поверхности не менее 500 м²/кг [5]. Технический результат - интенсификация процесса получения высокоглиноземистого цемента.

Однако данный способ получения высокоглиноземистого цемента имеет ряд существенных недостатков: высокую температуру обжига клинкера, что требует значительного расхода топлива на клинкерообразование, и широкий диапазон скорости его охлаждения, при которой может быть получен клинкер с разной структурой и минеральным составом, как следствие, различными (не постоянными) свойствами цемента на его основе.

Техническим результатом предлагаемого технического решения является получение высокоглиноземистого цемента методом спекания, применение которого обеспечивает быстрый набор прочности огнеупорных бетонов различного минерального состава, а также огнеупорных изделий на их основе.

Технический результат достигается за счет того, что в способе получения высокоглиноземистого цемента методом спекания для неформованных огнеупоров (бетонов), заключающемся в приготовлении тонкодисперсной смеси металлургического глинозема, известкового компонента и добавки, увлажнении водой и брикетировании, обжиге и охлаждении клинкера, его дроблении и помолу, в качестве добавки в составе сырьевой смеси используют фторид кальция в количестве 0,2-0,5% от ее массы, а охлаждение клинкера проводят со скоростью 40-80°C в час.

Предложенный способ осуществляется следующим образом:

- в составе сырьевой смеси в качестве алюминатного компонента используют металлургический глинозем марки Г-00, который предварительно измельчают совместно

с добавкой фторида кальция в шаровой мельнице с фарфоровыми футеровкой и мелющими телами до удельной поверхности 800-1000 м²/кг, известкового компонента - микрокальцит марки МК-100, полученный тонким помолом мрамора или известняка;

- дозирование компонентов проводят весовым методом, исходя из их химического состава и требований по содержанию в смеси;

- тонкодисперсные глинозем с добавкой фторида кальция смешивают с микрокальцитом в смесителе в течение 10 мин., полученную сырьевую смесь увлажняют водой до влажности 20%, используя объемный дозатор;

- увлажненную однородную массу порциями подают в пресс-форму и на гидравлическом прессе ее прессуют при давлении 30 МПа с получением брикетов с диаметром и высотой, равными 50 мм, которые затем сушат при температуре 100-150°С;

- высушенные брикеты сырьевой смеси помещают в высокотемпературную печь и подвергают обжигу по следующему режиму: подъем температуры со скоростью 350°С в час, изотермическая выдержка при температуре 1400-1450°С в течение 70 мин., охлаждение спеченных брикетов клинкера со скоростью 40-80°С в час;

- после обжига клинкер подвергают дроблению в щековой дробилке до получения частиц менее 5 мм и затем тонкому помолу в керамической шаровой мельнице с уралитовыми мелющими телами совместно с добавками до удельной поверхности 400-500 м²/кг.

Химический состав сырьевых материалов приведен в таблице 1. Для улучшения спекания сырьевой смеси и кристаллизации алюминатов кальция при охлаждении клинкера в состав смеси вводили технический фторид кальция в количестве 0,3-0,5% от ее массы (сверх 100%). Для проверки предложенного способа получения высокоглиноземистого клинкера сырьевая смесь содержала 55% измельченного металлургического глинозема марки Г-00 и 45% микрокальцита МК-100. В качестве добавки-минерализатора использовали фторид кальция марки «ХЧ». Химический состав сырьевой смеси и клинкера высокоглиноземистого цемента представлен в таблице 2.

Таблица 1 - Химический состав сырьевых материалов

Компонент сырьевой смеси	Содержание оксидов, мас. %							Δm _{прк} , %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Прочие	
Микрокальцит МК-100	0,19	0,12	0,08	55,42	0,27	-	0,18	43,74
Глинозем металлургический Г-00	0,01	98,70	0,02	-	-	0,30	0	0,97

Таблица 2 - Химический состав сырьевой смеси высокоглиноземистого клинкера

Материалы	Содержание оксидов, мас. %							Δm _{прк} , %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Прочие	
Сырьевая смесь	0,09	54,34	0,05	24,94	0,12	0,16	0,08	20,22
Клинкер	0,11	68,11	0,06	31,26	0,15	0,21	0,10	-

Примеры влияния количества добавки фторида кальция в составе сырьевой смеси и скорости охлаждения клинкера после обжига спеканием на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента, полученного по предлагаемому способу, представлены в таблице 3 в сопоставлении с известным способом получения [5] (охлаждение обожженных брикетов клинкера со скоростью 100-1600°С в час).

Изготовление образцов и определение предела прочности на сжатие и изгиб высокоглиноземистых цементов проводили в соответствии с требованиями п. 9.1 ГОСТ 969-2019 «Цементы глиноземистые и высокоглиноземистые. Технические условия».

Показано, что при введении в сырьевую смесь минерализатора CaF_2 в количестве меньше 0,3%, например 0,2%, и охлаждении высокоглиноземистого клинкера со скоростью менее $40^\circ\text{C}/\text{ч}$ (таблица 3, обжиг №1) уменьшается содержание в нем быстротвердеющего минерала моноалюмината кальция (СА) и увеличивается количество медленнотвердеющего диалюмината кальция (CA_2), что снижает прочность высокоглиноземистого цемента через 1 и 3 суток водного твердения. При медленном охлаждении клинкера формируются более плотные кристаллы алюминатов кальция, что снижает скорость их гидратации при затворении водой и замедляет твердение цементного раствора.

При введении в сырьевую смесь минерализатора CaF_2 в количестве от 0,3 до 0,5% и охлаждении клинкера со скоростью от 40 до $80^\circ\text{C}/\text{ч}$ (обжиги №2-4) содержание СА увеличивается от 80,5 до 85,2%, а количество CA_2 снижается от 19,5 до 14,8%, что способствует росту прочности высокоглиноземистого клинкера на изгиб через 1 сут от 6,4 до 8,1 МПа (на 26,6%), через 3 сут - от 11,2 до 12,6 МПа (на 12,5%). При этом прочность на сжатие соответственно возрастает через 1 сут до 59,7 МПа (на 33,9%), 3 сут - до 66,9 МПа (на 24,6%).

При сравнении результатов по минеральному составу, скорости твердения и прочности ВГЦ, полученного по предложенному способу, с данными, полученными по способу получения высокоглиноземистого цемента, описанному в прототипе [5] (обжиг 5), то минеральный состав клинкера и прочностные характеристики цемента по предложенному в заявке способу значительно выше. Обжиги с более высокой скоростью охлаждения клинкера, чем заявленные в предлагаемом способе и прототипе (обжиги 6 и 7), показали, что охлаждение клинкера воздухом со скоростью $2100^\circ\text{C}/\text{ч}$ и водой со скоростью $400000^\circ\text{C}/\text{ч}$ ухудшают минеральный состав клинкера (уменьшают содержание быстротвердеющего минерала СА) и значительно снижают прочность цементного раствора, как через 1 сут, так и 3 сут водного твердения.

Для установления возможности применения высокоглиноземистого цемента, произведенного по предложенному способу, в составе неформованных огнеупоров и бетонных изделий, в соответствии с ГОСТ 52541-2006 «Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний» были изготовлены образцы-кубы с размером ребра 70 мм, которые подвергали обжигу при температуре 1000 и 1500°C .

Результаты испытаний полученных бетонов на прочность представлены в

Таблица 3 - Влияние количества фторида кальция и скорости охлаждения клинкера на минеральный состав и физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента

Номер обжига клинкера	Количество CaF_2 в сырьевой смеси, мас. %	Скорость охлаждения клинкера, $^\circ\text{C}/\text{ч}$	Минеральный состав, %				Предел прочности через 1/3 сут., МПа	
			СА	CA_2	C_{12}A_7	Al_2O_3	Изгиб	Сжатие
1	0,2	20	80,5	19,5	-	-	6,4/11,2	44,6/53,7
2	0,3	40	82,6	17,4	-	-	7,2/11,5	55,4/62,6
3	0,4	60	85,1	14,9	-	-	8,1/12,6	59,7/66,9
4	0,5	80	85,2	14,8	-	-	7,7/11,8	56,3/63,1
5	0,6	100	82,3	17,7	-	-	7,2/11,1	47,4/56,3
6	-	1500	83,2	11,0	3,5	2,3	5,4/7,7	35,7/49,5
7	0,3	2100	80,5	19,5	-	-	9,4/14,9	44,7/61,3
8	0,3	400 000	69,4	23,9	1,6	1,1	6,4/11,2	42,5/52,8

таблице 4. Показано, что полученные с применением предлагаемого высокоглиноземистого цемента огнеупорные бетонные массы имеют удовлетворительную водопотребность. Прочность на сжатие обожженных бетонных

образцов соответствует требованиям нормативных документов к гнездовым блокам из низкоцементных масс для сталеразливочного ковша и желобному бетону из ультранизкоцементных масс для доменной печи.

Таблица 4 - Свойства огнеупорных бетонов на основе опытного высокоглиноземистого цемента

5

Категория огнеупорного бетона	Назначение бетона	Количество цемента в бетоне, %	Формовочная влажность бетона, %	Прочность на сжатие бетона, МПа, после обжига при температуре, °С	
				1000	1500
Низкоцементный	Для гнездовых блоков сталеразливочного ковша	5,0	4,8	67,2	136,7
Ультранизкоцементный	Для желобов доменной печи	2,0	5,0	52,0	33,2

10

Источники информации

1. Кузнецова Т.В., Талабер И. Глиноземистый цемент. - М.: Стройиздат, 1988, С. 76.

15

2. Патент RU №2353596 C1. Гуляев А.А., Каменских В.А., Уфимцев В.М. Способ получения глиноземистого цемента. Оpubл. 27.04.2009. БИ №12.

3. Патент RU №2052407 C1. Кузнецова Т.В., Лютикова Т.А., Дьяконова Я.И., Павелко В.Э., Фирсов О.П. Способ получения высокоглиноземистого цемента. Оpubл. 20.01.1996.

20

4. Патент RU №2794017 C1. Трубицын М.А., Фурда Л.В., Воловичева Н.А., Кузин В.И. Способ получения высокоглиноземистого цемента для низкоцементных огнеупорных литевых масс. Оpubл. 11.04.2023. БИ №11.

25

5. Авторское свидетельство СССР №1158525 А1. Бугаев Н.Ф., Питак Н.В., Шапиро Я.З., Гаоду А.Н., Литвин Л.Г., Купалова Т.П., Гребенюков П.М., Сорин М.Н., Шевченко А.Т., Крутько Г.И., Карась Г.Е., Елисова З.М. Способ получения высокоглиноземистого цемента. Оpubл. 30.05.1985. БИ №20.

(57) Формула изобретения

Способ получения высокоглиноземистого цемента, заключающийся в приготовлении тонкодисперсной смеси металлургического глинозема, известкового компонента и добавки, увлажнении водой и брикетировании, обжиге и охлаждении клинкера, его дроблении и помоле, отличающийся тем, что для ускорения твердения и повышения прочности цемента в качестве добавки в сырьевую смесь вводят 0,2-0,5% фторида кальция от ее массы, а охлаждение клинкера проводят со скоростью 40-80°С/ч.

35

40

45