



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00717

(22) Data de depozit: 25/09/2017

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

(71) Solicitant:
• CEPROCIM S.A., BD.PRECIZIEI NR.6,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• NĂSTAC DANIELA-CRISTINA,
STR.PARTIZANILOR NR.2, BL.M 3 A, SC.1,
ET.7, AP.46, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;

• RĂDULESCU ELENA, ȘOS.VIRTUȚII
NR.18, BL.R11E, SC.2, ET.7, AP.64,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• DRAGU LAURENȚIU SILURIAN,
STR.PIEȚEI NR.37-39, BL.A6, SC.B, ET.2,
AP.56, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **METODĂ DE DETERMINARE A CUARȚULUI, CALCITULUI
ȘI DOLOMITULUI CU DIMENSIUNI CRITICE DIN AMESTECUL
DE MATERII PRIME PENTRU OBTINEREA CLINCHERULUI
DE CIMENT PORTLAND**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de determinare a conținutului de cuarț, calcit și dolomit cu dimensiuni critice, dintr-un amestec de materii prime, pentru obținerea clincherului de ciment Portland. Metoda conform invenției constă în sitarea umedă, pe sita de 125 μm, urmată de microscopie optică pe reziduului umed obținut, pentru determinarea conținutului de calcit cu dimensiuni mai mari de 125 μm, sau dizolvarea reziduului umed succesiv, în soluție de acid acetic și

soluție de acid clorhidric, urmată de determinarea conținutului de dolomit, respectiv, sitarea umedă pe sita de 45 μm, urmată de dizolvarea reziduului în soluție de acid clorhidric, apoi de determinarea conținutului de cuarț cu dimensiuni mai mari de 45 μm, prin microscopie optică.

Revendicări: 4
Figuri: 1



21

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 00717
Data depozit 25-09-2017

METODĂ DE DETERMINARE A CUARȚULUI, CALCITULUI ȘI DOLOMITULUI CU DIMENSIUNI CRITICE DIN AMESTECUL DE MATERII PRIME PENTRU OBȚINEREA CLINCHERULUI DE CIMENT PORTLAND

Invenția se referă la metoda de determinare a calcitului și dolomitului cu dimensiuni ale particulelor mai mari de 125 μm și a cuarțului cu dimensiuni ale particulelor mai mari de 45 μm, minerale prezente în amestecul de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland. Metoda se bazează pe dizolvarea selectivă a calcitului și dolomitului în acid clorhidric și acid acetic și determinarea prin microscopie optică a conținutului de cuarț și calcit. Dolomitul este determinat prin diferența dintre masa rezidului insolubil în acid acetic și acid clorhidric.

Scopul

Unul din criteriile pentru evaluarea aptitudinii la ardere a amestecului de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland îl constituie valoarea rezidului pe sita de 90 μm, caracteristică care reprezintă o valoare globală a fineții de măcinare. Această valoare nu oferă informații privitoare la constituenții mineralogici ai acestui reziduu. În condiții de ardere date, gradul în care o particulă reacționează complet depinde de mărimea, structura și compoziția chimică. Particulele monominerale, peste o dimensiune critică, nu reacționează complet, chiar și după o durată lungă de ardere. Aceste particule sunt echivalente cu o suprasaturare locală cu un component chimic prezent în compoziția lor. Acesta este motivul pentru care reziduu global nu este întotdeauna un criteriu de încredere pentru evaluarea aptitudinii la ardere, cu excepția cazului în care este cunoscut caracterul particulelor. În procesul de ardere a clincherului, particulele de cuarț care depășesc o dimensiune critică reacționează cu granulele de oxid de calciu învecinate pentru a forma clusteri/cuiburi de belit (silicat dicalcic, Ca_2SiO_4), care împiedică reacțiile ulterioare, conducând la creșterea calcei libere (oxid de calciu necombinat). Particulele de calcit/dolomit peste o dimensiune critică, care la rândul lor provin din particule a căror calce standard este peste 100%, au drept efect necombinarea completă a oxidului de calciu. Dimensiunea critică a mineralelor din amestecul de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland este de 125 μm pentru calcit/dolomit și 45 μm pentru cuarț.

Întrucât cuarțul are o duritate mare, 7 pe scara Mohs, este mult mai dificil de măcinat comparativ cu calcitul (duritate 3 pe scara Mohs), principalul mineral din calcar. Acesta este motivul pentru care cuarțul se concentrează cu precădere în fracțiunea grosieră a amestecului de materii prime. Cuarțul din argile este prezent sub formă de particule fine, sub 5 μm, și în mod normal nu ridică probleme la măcinare. Cu toate acestea, componente ale calcarului pot conține uneori depuneri de cuarț sub formă de particule grosiere, de aproximativ 1 cm, care au fost depozitate, în fisurile din calcar, în perioade lungi de timp, de către apele subterane bogate în dioxid de siliciu. Astfel de depozite sunt dificil de măcinat, iar distribuția mărimii particulelor de cuarț în amestecul brut pentru obținerea clincherului de ciment Portland obținută din astfel de depozite minerale crește semnificativ în zona particulelor grosiere.

În timpul transformărilor chimice din cuptorul de ardere a clincherului de ciment Portland, particulele mari de cuarț reacționează la suprafața lor cu particulele de oxid de calciu din vecinătate pentru a forma belitul, Ca_2SiO_4 . În zona de ardere a cuptorului, reacția are loc prin difuzia, în topitură (faza lichidă), a oxidului de calciu dizolvat. Dacă particulele de cuarț sunt suficient de mari, se formează în jurul cuarțului nereacționat un perete de belit, izolându-l de faza lichidă, împiedicând astfel difuzia în continuare a oxidului de calciu. În acest moment, reacția $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ se blochează și indiferent cât de tare este ars clincherul (timp de menținere la palier și temperatură de ardere ridicate), această silice liberă nu va putea reacționa în totalitate. Acest fenomen are drept consecință creșterea oxidului de calciu liber din

clinker.

O situație similară apare și dacă particulele mari de cuarț au dimensiunea suficientă pentru a reacționa complet, transformându-se în belit. Următoarea etapă este ca acest belit să reacționeze în continuare cu oxidul de calciu pentru a forma alitul (silicat tricalcic, Ca_3SiO_5). Din nou, dacă clusterul/cuibul de belit format din particula grosieră de cuarț este suficient de mare, un perete de alit se va forma în jurul cuibului, împiedicând difuzia oxidului de calciu către centrul clusterului/cuibului. Aceasta are ca rezultat necombinarea oxidului de calciu și creșterea în consecință a calcei libere. În concluzie, cuarțul grosier conduce la scăderea aptitudinii la clincherizare a amestecului de materii prime. Această situație nu poate fi detectată prin analiza chimică a amestecului brut, analiză care este efectuată uzual într-o fabrică de ciment. În acest scop, este necesară determinarea cantitativă a fracțiunilor granulometrice critice de cuarț, calcit și dolomit din amestecul de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland.

Descriere metodă

Metoda face apel la diferențele de solubilitate dintre calcit și dolomit, în acid acetic și acid clorhidric. Astfel, calcitul se dizolvă ușor în acid acetic, dolomitul, la temperatura obișnuită fiind ușor atacat. Insolubilitatea în acid acetic diluat a dolomitului, la temperatură scăzută, permite separarea de calcit, și identificarea ulterioară prin difracție de raze X. În principiu, dintr-un amestec de calcit și dolomit, acidul acetic, la temperatura de 4°C va dizolva calcitul, lăsând dolomitul neatacat. Soluția de acid acetic concentrează în reziduu silicații, dolomita și alte faze insolubile. Soluția de acid clorhidric concentrează în reziduu silicații și alte faze insolubile. Cuarțul, la temperatura camerei este inert față de acizi (cu excepția acidului fluorhidric), deci nu este atacat de acid clorhidric sau acid acetic. Dizolvarea calcitului și dolomitului în acid clorhidric, separă cuarțul și celelalte minerale din amestecul de materii prime (feldspați, minerale argiloase, silicați feromagnezieni, amfiboli, piroxeni, oxizi de fier etc.), permițând determinarea cuarțului prin microscopie optică.

Descrierea metodei este prezentată simplificat în schema logică din Figura 1. Se cântăresc două porțiuni, separate, a câte 50 g de amestec brut, uscat în prealabil la 105°C , până la masă constantă. La prima porțiune de 50 g se determină reziduu umed pe sita de $125\ \mu\text{m}$, obținându-se valoarea $R1_{125}$. Pentru cea de a doua porțiune de 50 g se determină reziduu umed pe sita de $45\ \mu\text{m}$, obținându-se valoarea $R2_{45}$. Reziduurile pe sitele de 125 și $45\ \mu\text{m}$, $R1_{125}$ respectiv $R2_{45}$, se usucă până la masă constantă, se cântăresc și se păstrează în exicator pentru procedura ulterioară.

Reziduu pe sita de $125\ \mu\text{m}$, $R1_{125}$ se presară pe o lamă microscopică și se analizează utilizând microscopul optic polarizant. Astfel, se imersează în ulei cu indice de refracție $n_D = 1,55...1,56$ (pentru obținerea unui relief pozitiv pronunțat în cazul calcitului). Se determină procentul de calcit cu dimensiunea particulelor mai mare de $125\ \mu\text{m}$, C_{125} , prin numărarea a minim 1000 de cristale în totalitate. Suplimentar, poate fi determinat conținutul de dolomit cu dimensiunea particulelor mai mare de $125\ \mu\text{m}$, D_{125} . Astfel, două porțiuni de câte 5 g din reziduu pe sita de $125\ \mu\text{m}$, $R1_{125}$, se dizolvă în 100 ml soluție 3,5 M acid acetic, respectiv 60 ml soluție 5,5 M acid clorhidric, obținându-se astfel reziduurile insolubile $RI1_{ACE125}$ și $RI1_{HCl125}$. Dizolvarea în acid acetic se efectuează la o temperatură de $3-5^\circ\text{C}$, timp de 24 ore, cu agitare. Dizolvarea în acid clorhidric se efectuează la o temperatură de $22-24^\circ\text{C}$, timp de 24 ore, cu agitare. Supernatantul și reziduu în acid astfel obținute se filtrează pe hârtie de filtru calitativă grad 1, cu porozitate medie (dimensiune pori $11\ \mu\text{m}$), iar reziduu se spală cu apă distilată până când filtratul prezintă pH neutru. Reziduurile, $RI1_{ACE125}$ și $RI1_{HCl125}$, de pe hârtia de filtru se usucă și se cântăresc. Diferența dintre $RI1_{ACE125}$ și $RI1_{HCl125}$, reprezintă conținutul de dolomit cu dimensiunea particulelor mai mare de $125\ \mu\text{m}$, D_{125} .

O porțiune de 5 g din reziduu pe sita de $45\ \mu\text{m}$, $R2_{45}$, se dizolvă în 60 ml soluție 5,5 M

acid clorhidric, obținându-se astfel reziduul insolubil $RI_{2_{HCl45}}$. Dizolvarea în acid clorhidric se efectuează la o temperatură de 22-24°C, timp de 24 ore, cu agitare. Supernatantul și reziduul în acid astfel obținute se filtrează pe hârtie de filtru calitativă grad 1, cu porozitate medie (dimensiune pori 11 μm), iar reziduul se spală cu apă distilată până când filtratul prezintă pH neutru. Reziduul insolubil $RI_{2_{HCl45}}$, de pe hârtia de filtru se usucă și se cântărește. În continuare, reziduul insolubil în acid clorhidric $RI_{2_{HCl45}}$ se presară pe o lamă microscopică, imersându-se în ulei cu indice de refracție $n_D = 1,55...1,56$ și se analizează la microscopul optic polarizant. Se determină procentul de cuarț a căror particule sunt mai mari de 45 μm, Q_{45} , prin numărarea a minim 1000 de cristale în totalitate.

Exemplu

Determinarea conținutului de calcit și dolomit > 125 μm, C_{125} respectiv D_{125} și cuarț > 45 μm Q_{45} dintr-un amestec de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland cu următoarele caracteristici: calcea standard $S_k = 0,98$, modulul de silice $M_{Si} = 2,17$, modulul de alumina $M_{Al} = 2,01$, reziduu umed pe sita de 125 μm $R1_{125} = 7,97$ %, reziduu umed pe sita de 45 μm $R2_{45} = 26,93$ %.

Determinarea C_{125} a necesitat numărarea în total a 1000 particule din reziduul $R1_{125}$, imersate în ulei cu indice de refracție 1,55, pe o lamă microscopică, în lumină transmisă, mărire 100x. Particulele de calcit numărate a fost de 690 dintr-un total de 1000. Valoarea C_{125} este determinată, utilizând formula 1:

$$C_{125} = R1_{125} \times \frac{N_{C125}}{N_{total}} \quad (1)$$

unde:

C_{125} = conținutul de calcit cu dimensiuni ale particulelor peste 125 μm, %

$R1_{125}$ = valoarea reziduului umed pe sita de 125 μm, %

N_{C125} = numărul de cristale de calcit cu dimensiunea peste 125 μm determinate la microscop, adimensional

N_{total} = numărul total de cristale determinate la microscop, adimensional

Prin utilizarea formulei (1) se obține $C_{125} = 7,97 \times (690/1000) = 5,50$ %

Determinarea D_{125} a necesitat dizolvarea selectivă în acid acetic și acid clorhidric a reziduului pe sita de 125 μm $R1_{125}$, obținându-se valorile $RI_{1_{ACE125}} = 18,35$ % respectiv $RI_{1_{HCl125}} = 17,33$ %. Valoarea D_{125} este determinată, utilizând formula 2:

$$D_{125} = R1_{125} \times \frac{RI_{1_{ACE125}} - RI_{1_{HCl125}}}{100} \quad (2)$$

unde:

D_{125} = conținutul de dolomit cu dimensiuni ale particulelor peste 125 μm, %

$R1_{125}$ = valoarea reziduului umed pe sita de 125 μm, %

$RI_{1_{ACE125}}$ = valoarea reziduului insolubil în soluție de acid acetic a reziduului pe sita de 125 μm, %

$RI_{1_{HCl125}}$ = valoarea reziduului insolubil în soluție de acid clorhidric a reziduului pe sita de 125 μm, %

Prin utilizarea formulei (2) se obține $D_{125} = 7,97 \times [(18,35-17,33)/100] = 0,08$ %

Determinarea Q_{45} a necesitat dizolvarea în acid clorhidric a reziduului pe sita de 45 μm $R2_{45}$, obținându-se valoarea $RI_{2_{HCl45}} = 19,05$ %. Determinarea Q_{45} a necesitat numărarea în total a 1000 particule din reziduul insolubil în acid clorhidric $RI_{2_{HCl45}}$, imersate în ulei cu indice

de refractie 1,55, pe o lamă microscopică, în lumină transmisă, mărire 100x. Particulele de cuarț numărate a fost de 190 dintr-un total de 1000. Valoarea Q_{45} este determinată, utilizând formula 3:

$$Q_{45} = RI_{2HCl45} \times \frac{N_{Q45}}{N_{total}} \quad (3)$$

unde:

Q_{45} = conținutul de cuarț cu dimensiuni ale particulelor peste 45 μm , %

RI_{2HCl45} = valoarea rezidului insolubil în soluție de acid clorhidric a rezidului pe sita de 45 μm , %

N_{Q45} = numărul de cristale de cuarț cu dimensiunea peste 45 μm determinate la microscop, adimensional

N_{total} = numărul total de cristale determinate la microscop, adimensional

Revendicări

1. Metodă pentru determinarea dimensiunilor critice ale cuarțului, calcitului și dolomitului prezente în amestecul de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland, care cuprinde etapele de analiză:
 - a. obținerea rezidului umed pe sitele de 125 și 45 μm ,
 - b. analiza prin microscopie optică a calcitului cu dimensiune mai mare de 125 μm ,
 - c. dizolvarea selectivă în soluții de acid acetic și acid clorhidric a rezidului pe sita de 125 μm ,
 - d. dizolvarea în soluție de acid clorhidric a rezidului pe sita de 45 μm ,
 - e. analiza prin microscopie optică a cuarțului cu dimensiune mai mare de 45 μm .
2. Metodă conform revendicării 1 care conduce la determinarea conținutului de calcit cu dimensiune mai mare de 125 μm conform etapelor a și b.
3. Metodă conform revendicării 1 care conduce la determinarea conținutului de dolomit conform etapelor a și c.
4. Metodă conform revendicării 1 care conduce la determinarea conținutului de cuarț conform etapelor a, d și e.

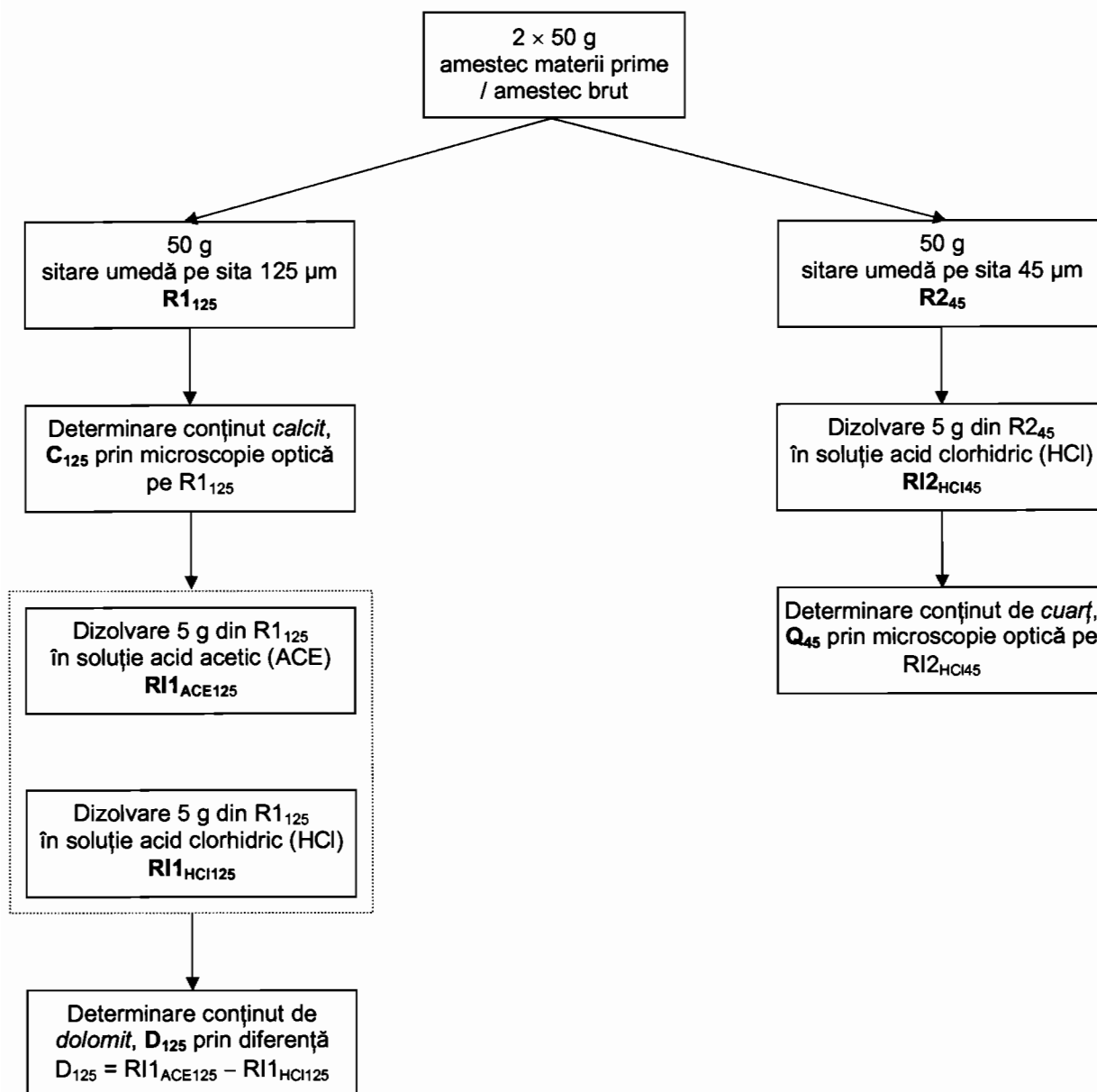


Figura 1. Schema logică a modului de tratare a amestecului de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland în scopul determinării cantitative a conținutului de calcit (C₁₂₅), dolomit (D₁₂₅) și cuarț (Q₄₅), pe două fracțiunile granulometrice critice