



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00717**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/01/2021** BOPI nr. 1/2021

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

(73) Titular:
• **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.PIETEI NR.37-39, BL.A6, SC.B, ET.2,
AP.56, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**S. KOSMATKA, M. WILSON, "DESIGN AND
CONTROL OF CONCRETE MIXTURES",
ENGINEERING BULLETIN 001, CHAPTER
5, PP. 79-103, 2011; I. STRIGAC, "EFFECT
OF SELECTED ALTERNATIVE FUELS AND
RAW MATERIALS ON THE CEMENT
CLINKER QUALITY", SSP - JOURNAL OF
CIVIL ENGINEERING, ISSUE 2, VOL. 10,
PP. 81-92, 2015**

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



RO 133202 B1

1 Invenția se referă la metoda de determinare a calcitului, cuarțului și dolomitului, mine-
2 rale prezente în amestecul de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland.

3 Se cunoaște din articolul **S. Kosmatka, M. Wilson “Design and Control of**
4 **Concrete Mixtures” Engineering bulletin 001, chapter 5, 2011, pag. 79-103** importanța
5 utilizării de agregate corespunzătoare și de calitate. Agregatele fine și grosiere ocupă
6 60...75% din masa betonului și influențează proprietățile de întărire ale acestuia. Dimen-
7 siunea acestora este importantă, particulele de dimensiuni mai mici de 5 mm sunt în general
8 obținute din nisip iar cele mai grosiere de dimensiuni mai mari de 5 mm sunt constituite din
9 pietricele sfărâmate și pietriș fin. Variația dimensiunilor acestora poate afecta serios uniformi-
10 tatea betonului obținut, particulele de nisip foarte fine sunt neeconomice iar nisipul grosier
11 poate produce un amestec de ciment care are o lucrabilitate dificilă. Agregatele fine au
12 dimensiuni mai mari pe sita de 150 μm, iar în cimentul obținut din acestea utilizate în ames-
13 tecul de materii prime, procentul de agregate fine este de cel puțin 15% care trec prin sita
14 de 300 μm și 3% sau mai mult prin sita de 150 μm.

15 Se cunoaște din articolul **J. Strigac, “Effect of selected Alternative Fuels and Raw**
16 **Materials on the Cement Clinker Quality”, J. Strigac, SSP-Journal of civil engineering**
17 **vol. 10, issue 2, 2015, pag. 81-92** un studiu al efectelor materiilor prime și de care depinde
18 calitatea clinkerului utilizat la obținerea cimentului. Materiile prime de tipul calcit, cuarț,
19 dolomit, și altele, în vederea evitării de aglomerare de particule grosiere sunt adițional
20 măcinate pe sita de 90 μm și pe sita de 200 μm cu 1% reziduu la care se adaugă și materii
21 prime fine sub formă de cenușă, care apoi sunt calcinate la 650°C timp de 1 h. Dimensiunea
22 particulelor materiilor prime influențează reactivitatea iar conținutul maxim de alit este obținut
23 cu un amestec de materii prime RM4 care este obținut cu granulometria de maximum 1%
24 reziduu pe sita de 90 μm și calcinat timp de 30 min.

25 Unul din criteriile pentru evaluarea aptitudinii la ardere a amestecului de materii prime
26 pentru obținerea clincherului de ciment Portland îl constituie valoarea reziduuului pe sită de
27 90 μm, caracteristică care reprezintă o valoare globală a fineții de măcinare. Această valoare
28 nu oferă informații privitoare la constituenții mineralogici ai acestui reziduu. În condiții de
29 ardere date, gradul în care o particulă reacționează complet depinde de mărimea, structura
30 și compoziția chimică. Particulele monominerale, peste o dimensiune critică, nu reacționează
31 complet, chiar și după o durată lungă de ardere. Aceste particule sunt echivalente cu o
32 suprasaturare locală cu un component chimic prezent în compoziția lor. Acesta este motivul
33 pentru care reziduuul global nu este întotdeauna un criteriu de încredere pentru evaluarea
34 aptitudinii la ardere, cu excepția cazului în care este cunoscut caracterul particulelor. În
35 procesul de ardere a clincherului, particulele de cuarț care depășesc o dimensiune critică
36 reacționează cu granulele de oxid de calciu învecinate pentru a forma clusteri/cuiburi de belit
37 (silicat dicalcic, Ca_2SiO_4), care împiedică reacțiile ulterioare, conducând la creșterea calcei
38 libere (oxid de calciu necombinat). Particulele de calcit/dolomit peste o dimensiune critică,
39 care la rândul lor provin din particule a căror calce standard este peste 100%, au drept efect
40 necombinarea completă a oxidului de calciu. Dimensiunea critică a mineralelor din amestecul
41 de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland este de 125 μm pentru
42 calcit/dolomit și 45 μm pentru cuarț.

43 Întrucât cuarțul are o duritate mare, 7 pe scara Mohs, este mult mai dificil de măcinat
44 comparativ cu calcitul (duritate 3 pe scara Mohs), principalul mineral din calcar. Acesta este
45 motivul pentru care cuarțul se concentrează cu precădere în fracțiunea grosieră a
46 amestecului de materii prime. Cuarțul din argile este prezent sub formă de particule fine, sub
47 5 μm, și în mod normal nu ridică probleme la măcinare. Cu toate acestea, componente ale
48 calcarului pot conține uneori depuneri de cuarț sub formă de particule grosiere, de

RO 133202 B1

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 clincher.

O situație similară apare și dacă particulele mari de cuarț au dimensiunea suficientă pentru a reacționa complet, transformându-se în belit. Următoarea etapă este că 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.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția o reprezintă obținerea de dimensiuni critice de cuarț, calcit și dolomit pentru a asigura o creștere a aptitudinii la clincherizare a materiilor prime pentru obținerea de ciment Portland.

Metodă pentru determinarea dimensiunilor critice ale cuarțului, calcitului și dolomitului prezente în amestecul de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment Portland, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că cuprinde următoarele etape 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 .

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.

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

RO 133202 B1

1 calcitul, lăsând dolomitul neatăcat. Soluția de acid acetic concentrează în reziduu silicații,
dolomita și alte faze insolubile. Soluția de acid clorhidric concentrează în reziduu silicații și
3 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
5 calcitului și dolomitului în acid clorhidric, separă cuarțul și celelalte minerale din amestecul
de materii prime (feldspați, minerale argiloase, silicați feromagnezieni, amfiboli, piroxeni, oxizi
7 de fier etc), permițând determinarea cuarțului prin microscopie optică.

Descrierea metodei este prezentată simplificat în schema logică din fig. 1. Se
9 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
11 125 μm, obținându-se valoarea R1₁₂₅. Pentru cea de a doua porțiune de 50 g se determină
reziduu umed pe sita de 45 μm, obținându-se valoarea R2₄₅. Reziduurile pe sitele de 125
13 și 45 μm, R1₁₂₅ respectiv R2₄₅, se usucă până la masă constantă, se cântăresc și se
păstrează în exicator pentru procedura ulterioară.

15 Reziduu pe sita de 125 μm, R1₁₂₅ se presară pe o lamă microscopică și se anali-
zează utilizând microscopul optic polarizant. Astfel, se imersează în ulei cu indice de
17 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 μm, C₁₂₅, prin
19 numărarea a minimum 1000 de cristale în totalitate. Suplimentar, poate fi determinat conți-
nutul de dolomit cu dimensiunea particulelor mai mare de 125 μm, D₁₂₅. Astfel, două porțiuni
21 de câte 5 g din reziduu pe sita de 125 μm, R₁₂₅, 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
23 RI1_{ACE125} și RI1_{HCl125}. Dizolvarea în acid acetic se efectuează la o temperatură de 3...5°C, timp
de 24 h, cu agitare. Dizolvarea în acid clorhidric se efectuează la o temperatură de 22...24°C,
25 timp de 24 h, cu agitare. Supernatantul și reziduu în acid astfel obținute se filtrează pe hârtie
de filtru calitativă grad 1, cu porozitate medie (dimensiune pori 11 μm), iar reziduu se spală
27 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
29 conținutul de dolomit cu dimensiunea particulelor mai mare de 125 μm, D₁₂₅.

O porțiune de 5 g din reziduu pe sita de 45 μm, R2₄₅, se dizolvă în 60 ml soluție
31 5,5 M acid clorhidric, obținându-se astfel reziduu insolubil RI2_{HCl45}. Dizolvarea în acid
clorhidric se efectuează la o temperatură de 22...24°C, timp de 24 h, cu agitare. Superma-
33 tantul și reziduu în acid astfel obținute se filtrează pe hârtie de filtru calitativă grad 1, cu
porozitate medie (dimensiune pori 11 μm), iar reziduu se spală cu apă distilată până când
35 filtratul prezintă pH neutru. Reziduu insolubil RI2_{HCl45}, de pe hârtia de filtru se usucă și se
cântărește. În continuare, reziduu insolubil în acid clorhidric RI2_{HCl45} se presară pe o lamă
37 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
39 mari de 45 μm, Q₄₅, prin numărarea a minimum 1000 de cristale în totalitate.

Exemplu

41 Determinarea conținutului de calcit și dolomit > 125 μm, C₁₂₅ respectiv D₁₂₅ și
cuart > 45 μm Q₄₅ dintr-un amestec de materii prime pentru obținerea clincherului de ciment
43 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 RI₁₂₅ = 7,97%,
45 reziduu umed pe sita de 45 μm R245 = 26,93%.

RO 133202 B1

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 de 100x. Particulele de calcit numărate au 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 $RI1_{ACE125} = 18,35\%$ respectiv $RI1_{HCl125} = 17,33\%$. Valoarea D_{125} este determinată, utilizând formula 2:

$$D_{125} = R1_{125} \times \frac{RI1_{ace125} - RI1_{HCl125}}{100} \quad (2)$$

unde:

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

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

$RI1_{ACE125}$ = valoarea reziduului insolubil în soluție de acid acetic a reziduului pe sita de 125 μm , %.

$RI1_{HCl125}$ = 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 $R245$, obținându-se valoarea $RI2_{HCl45} = 19,05\%$. Determinarea Q_{45} a necesitat numărarea în total a 1000 particule din reziduul insolubil în acid clorhidric $RI2_{HCl45}$, imersate în ulei cu indice de refracție 1,55, pe o lamă microscopică, în lumină transmisă, mărire 100x. Particulele de cuarț numărate au fost de 190 dintr-un total de 1000. Valoarea Q_{45} este determinată, utilizând formula 3:

$$Q_{45} = RI2_{HCl45} \times \frac{N_{Q45}}{N_{total}} \quad (3)$$

unde:

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

$RI2_{HCl45}$ = valoarea reziduului insolubil în soluție de acid clorhidric a reziduului 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.

RO 133202 B1

1

Revendicări

3

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:

5

a. obținerea reziduului umed pe sitele de 125 și 45 μm ;

7

b. analiza prin microscopie optică a calcitului cu dimensiune mai mare de 125 μm ;

9

c. dizolvarea selectivă în soluții de acid acetic și acid clorhidric a reziduului pe sita de 125 μm ;

11

d. dizolvarea în soluție de acid clorhidric a reziduului pe sita de 45 μm ;

e. analiza prin microscopie optică a cuarțului cu dimensiune mai mare de 45 μm .

13

2. Metodă conform revendicării 1, care conduce la determinarea conținutului de calcit cu dimensiune mai mare de 125 μm conform etapelor a și b.

15

3. Metodă conform revendicării 1, care conduce la determinarea conținutului de dolomit conform etapelor a și c;

17

4. Metodă conform revendicării 1, care conduce la determinarea conținutului de cuarț conform etapelor a, d și e.

