

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2401956

(22) 07.05.2024

(46) Бюл. 228, 2026

(71) Институт химии им. В.И.Никитина
Национальной академии наук Таджикистана.(72) Шарифов Абдумумин, Мирсаидов Улмас,
Кувватов Мусхуриддин Сафарович, Хусаинов
Хусниддин Абдукаюмович, Умарзода Улугбек
Худжа.(73) Институт химии им. В.И.Никитина
Национальной академии наук Таджикистана.**(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТНОГО
КЛИНКЕРА С ПОЛУЧЕНИЕМ АММИАКА И
КАРБАМИДА**(56) 1. Патент РФ № 2497766, МПК C04B 7/44 от
05.05. 2012, Способ получения цементного клинкера.
2. Патент РФ № 2387606, МПК C04D 7/36, F27B 7/20,
от 27.04.2010, Способ изготовления
портландцементного клинкера.

3. Дуда В. Цемент, М.: Стройиздат, 1981. -464с.

4. Dr.Volker Hoenig, Energy in Resources Efficiency in
Cement Industry.-Industrial
Technologies.ECRA,June,2012.-12p.5. Патенты РТ № 974 (19.06.2018); № 1051
(16.05.2019); №1415 (18.05.2023); Патент Евроазии
№ 037398 (24.04.2021), Способы газификации угля
для производства тепла и химических веществ.6. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Гайванов Б.Б. Водород,
параметры горения и взрыва. -М.: Физматлит.,2008,-
288с.7. / [http:// prostroyamat.ru /sposoby-proizvodstva-
tsementnogo-klinkera](http://prostroyamat.ru/sposoby-proizvodstva-tsementnogo-klinkera).(57) Изобретение относится к области производства
химических материалов и касается технологии
получения цементного клинкера, аммиака и
карбамида.Цель изобретения является декарбонизация
процесса обжига сырьевой смеси при производстве
цементного клинкера с одновременным получением
аммиака и карбамида.

2

Поставленная цель достигается тем, что в
способе производства цементного клинкера с
получением аммиака и карбамида, включающем
использование сырьевой смеси из известняка, глины
и магнетита (или другого железосодержащего
компонента), приготовление сырьевой смеси и её
обжиг при температуре около 1450 °С, а также
последующее получение аммиака и карбамида,
предусматриваются следующие технологические
операции. Перед приготовлением сырьевой смеси
известняк подвергают обжигу в двухстенном
реакторе для разложения его на оксид кальция и
диоксид углерода. Нагрев реактора осуществляется
теплом, передаваемым через внутреннюю стенку
реактора. Раскалённую известь, выходящую из зоны
обжига, смешивают с глиной и магнетитом (или
иным железосодержащим веществом), формируя
сырьевую смесь. Полученную смесь из извести,
глины и железосодержащего компонента обжигают в
печи. Нагрев, как реактора разложения известняка,
так и печи обжига сырьевой смеси осуществляется за
счёт сжигания водорода кислородом воздуха.
Водород получают путём водяной газификации
углерода с последующей конверсией оксида
углерода. Он используется как энергоноситель для
обжига сырья и как химический реагент при синтезе
аммиака. Для получения аммиака применяют азот,
остающийся после сжигания водорода кислородом
воздуха. Диоксид углерода, выделяющийся при
разложении известняка и при конверсии оксида
углерода, совместно с аммиаком направляется на
получение карбамида.

Таким образом, предложенный способ
обеспечивает снижение выбросов углекислого газа за
счёт исключения его попадания в атмосферу и
использования в качестве сырья при получении
карбамида, а также интеграцию процессов обжига
клинкера и синтеза азотных удобрений.

Изобретение относится к способам производства химических материалов, а именно к производствам цементного клинкера, аммиака и карбамида.

Известен способ получения цементного клинкера [1], включающий подогрев порошкообразного сырья отходящими газами, спекание его в процессе продувки через затравку кипящего слоя за счет сжигания топлива и охлаждение, в котором в качестве топлива используют синтез-газ, получаемый в результате рекуперации тепла от клинкера путем химической регенерации традиционных видов топлива, и готовый продукт затем охлаждают в две стадии: высокотемпературная зона - продувкой смеси углеводородного топлива и воды - пара и/или углекислого газа - CO_2 , а низкотемпературная - воздухом, отходящие газы от ступеней охлаждения подают в зону спекания и декарбонизации. В способе углекислый газ и водяной пар отбирают из отходящих газов печи.

Известен способ изготовления портландцементного клинкера [2], в котором цементные сырьевые материалы предварительно подогревают в преднагревателе (система циклонных теплообменников), прокаливают во взвешенном состоянии горячими газами в печи прокаливания (кальцинатор), обжигают в цементный клинкер во вращающейся печи обжига и затем охлаждают в холодильнике. Некоторое количество прокаленного сырьевого материала с высоким содержанием оксида кальция (CaO) извлекают через стадию прокаливания посредством дополнительного циклона разделения от газов и получают в чистом виде в смеси с небольшим количеством оксидов щелочных металлов. Газы отводят из дополнительного циклона разделения через отдельную систему, содержащую вентилятор.

В качестве наиболее близкого аналога выбран способ производства цементного клинкера [3], состоящий из приготовления сырьевой смеси из от дозированных количеств известняка, глины и железосодержащих компонентов и обжига данной смеси в печи при температуре 1450°C . Теплообеспечение способа в основном осуществляется сжиганием ископаемого топлива: угля, природного газа, сланцев и др. Как при обжиге сырьевой смеси, так и при сжигании ископаемого топлива, образуются газы с преобладающим содержанием диоксида углерода CO_2 , которые выбрасываются в атмосферу.

Оба известные способы получения цементного клинкера трудоёмки в исполнении и не способствуют исключения выброса газов в атмосферу.

Целью изобретения является декарбонизация процесса обжига сырьевой смеси в производстве цементного клинкера с получением аммиака и карбамида.

Поставленная цель достигается тем, что в способе производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида, включающий использование сырьевой смеси из известняка, глины и магнетита или иного железосодержащего вещества, приготовление сырьевой смеси, её обжиг при температуре 1450°C , получение аммиака и карбамида, до приготовления сырьевой смеси известняк обжигают для разложения на известь и диоксид углерода в двухстенном реакторе теплом, передающим через поверхности внутренней стены реактора, раскалённую известь с температурой зоны обжига известняка смешивают с глиной и магнетитом или иным железосодержащим веществом для получения сырьевой смеси, сырьевую смесь из извести, глины и магнетита или иного железосодержащего вещества обжигают в печи, нагрев реактора разложения известняка и печи обжига сырьевой смеси осуществляют сжиганием водорода кислородом воздуха; водород получают водяной газификацией углерода и конверсией оксида углерода, его используют как энергоноситель для обжига сырья цементного клинкера и как химический реагент для получения аммиака; для производства аммиака используют азот, оставшийся после сжигания водорода кислородом воздуха; диоксид углерода, полученный разложением известняка и конверсией оксида углерода, совместно с аммиаком используют для получения карбамида.

Сущность изобретения объясняется следующим образом. На Фиг. 1. приведена схема традиционного производства цементного клинкера, где 1,2,3-дозаторы компонентов сырьевой смеси; 4-смеситель компонентов сырья; 5-печь обжига клинкера.

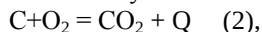
Дозированные количества компонентов для получения цементного клинкера после смешивания в смесителе 4 обжигают в печи 5 при температуре 1450°C . Теплообеспечение процесса обжига сырья и получения цементного клинкера осуществляют сжиганием ископаемого топлива кислородом воздуха, в основном угля. Цементный клинкер после снятия основного количества его тепла отводится на охлаждение и получения цемента.

В первой части печи при температурах $900-950^\circ\text{C}$ известняк разлагается по реакции



По реакции (1) при разложении 1 кг CaCO_3 выделяются 560 г CaO и 440 г CO_2 .

Сжигание угля в печи протекает по реакции



где Q – тепло экзотермической реакции горения угля.

При горении 1 кг C образуется 3,67 кг CO_2 . Диоксид углерода CO_2 , как при разложение сырья, так и при горении топлива в производстве цементного клинкера, выбрасывается в атмосферу. По данным способа [4] для производства 1 т цементного клинкера в среднем расходуется 1,57 т смешанного сырья из известняка, глины и магнетита Fe_3O_4 , а расход условного топлива варьируется в пределах 60...130 кг в зависимости от влажности сырья. Обычно содержание известняка в сырье для получения клинкера разных минералогических составов варьируется в пределах 75...85%. Если принять среднее содержание известняка 80 % и среднего расхода топлива 100 кг/т, то при получении 1 т цементного клинкера попутно образуется $552,64 + 367 = 919,64$ кг CO_2 . При сжигании угля также образуются и другие газы: P_2O_5 , SO_2 , N_2O , Ar и др., поэтому можно считать, что среднее количество образующихся и выбрасываемых в атмосферу газов с преобладающим содержанием CO_2 равняется количеству

получаемого клинкера. В зависимости от мощности производства цемента не трудно вычислить годовое количество образующегося и выбрасываемого CO_2 в атмосферу.

На фиг. 2. приведена технологическая схема осуществления предлагаемого способа производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида.

Фиг. 2. Технологическая схема производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида: 1-отделение газификации угля для получения H_2 и CO_2 , летучих и смолистых компонентов и золы угля; 2-реактор разложения известняка; 3- смеситель извести, глины и железосодержащих или иных веществ; 4-печь обжига сырья и получения цементного клинкера; 5- отделение получения аммиака; 6 -отделение получения карбамида.

Технологическая схема производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида осуществляется следующим образом: в отделение 1 по технологиям [5] осуществляют получение углерода из угля выделением летучих и смолистых веществ его состава при температуре $650-700^\circ\text{C}$, газификации углерода водяным паром с получением H_2 и оксид углерода CO , конверсии CO водяным паром до образования CO_2 и эквивалентного количества H_2 . CO_2 из смеси газов (H_2+CO_2) выделяют абсорбцией растворами щелочей. В отделение 1 получают два потока газов: поток H_2 и поток CO_2 . Водород используют в качестве энергоносителя в производстве цементного клинкера и в качестве химического реагента для синтеза аммиака NH_3 , а CO_2 используют для получения карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

В отделение 1 также при очистки угля выделяется попутный газовый поток летучих и смолистых веществ, а при газификации углерода - зола угля. Летучие и смолистые вещества и золу угля используют по соответствующим назначениям согласно их составам. Нагрев угля для выделения летучих и смолистых веществ осуществляют теплом генераторного газа. Также тепло генераторного газа используют в котёл-утилизаторах тепла для получения водяного пара, который затем используют для осуществления паровой газификации углерода и получения H_2 и CO , а также для конверсии CO до CO_2 . Технологическая схема отделения 1 способа производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида, приведённая на Фиг. 3, наглядно иллюстрирует взаимосвязь процессов получения H_2 и CO_2 из угля.

Фиг. 3. Технологическая схема получения H_2 и CO_2 из угля в способе производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида: 1-реактор предварительного нагрева угля для выделения летучих и смолистых веществ от углерода; 2-газогенератор углерода для получения CO и H_2 ; 3-котёл-утилизатор тепла для охлаждения генераторного газа и получения водяного пара; 4- конвертор окиси углерода; 5- котёл-утилизатор тепла для охлаждения смеси (H_2+CO_2); 6-абсорбер CO_2 ; 7-десорбер CO_2 .

Полученный в отделение 1 водород используют по двум назначениям: а) как энергоноситель в производстве цементного клинкера и б) как химический реагент для получения аммиака.

В производстве цементного клинкера корпус реактора 2 делают двухстенным, где между стенами сжигают водород кислородом воздуха и нагрев известняка внутри реактора осуществляется теплом реакции



Удельная теплотворность водорода оценивается в 144 МДж/кг, что в 5,33 раза выше средней теплотворности угля (27 МДж/кг), поэтому эффективным является в производстве цементного клинкера использовать вместо угля водород, полученного из угля, что обеспечивает процесс обжига сырья теплом без образования дымового газа.

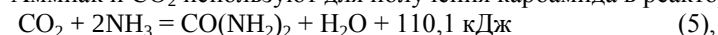
Разложение известняка осуществляют при температурах $950-1000^\circ\text{C}$, при которых известь образуется более мелкозернистой, что в составе сырьевой смеси цементного клинкера при её обжиге будет более реакционноспособным реагентом в реакциях образования минералов клинкера. Осуществление разложения известняка внутри реактора и сжигания водорода в его **межстенном** пространстве позволяет сохранить чистоту получаемых потоков газов: а) CO_2 изнутри реактора; б) оставшуюся смесь азота и аргона состава воздуха после сжигания H_2 в **межстенном** пространстве реактора. Обеспечение чистоты газов важно при их дальнейшем использовании в производствах карбамида и аммиака. Азот и аргон используют в производстве аммиака.

Выделенный при разложении известняка горячий CO_2 смешивают с CO_2 , полученного при газификации угля в отделение 1, часть тепла газа снимают в производствах водяного пара или иной цели, и диоксид углерода используют для получения карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а горячую известь CaO из реактора 2 подают в смеситель 3 для смешивания с глиной и железосодержащим или иным требуемым веществом в составе сырьевой смеси получения цементного клинкера, полученную сырьевую смесь направляют в печи 4 для обжига цементного клинкера. Тепло горячей извести в смесителе 3 нагревает сырьевую смесь, и она поступает в печь 4 в нагретом состоянии. Это уменьшает расход топлива для нагрева сырья и его обжига при температуре 1450°C . Нагрев печи обжига клинкера также осуществляют сжиганием водорода кислородом воздуха.

Газовая смесь, образующаяся в печи обжига клинкера, в основном состоит из азота и аргона состава воздуха и водяного пара от сжигания водорода. Данную газовую смесь после вывода из печи обжига клинкера смешивают с потоком $\text{N}_2 + \text{Ar}$ из реактора 2 и охлаждают при производстве тепла, из её состава выделяют водяной конденсат, а оставшуюся смесь, состоящая из азота с незначительным содержанием аргона, используют в реакторе 5 для синтеза аммиака по реакции



Аммиак и CO_2 используют для получения карбамида в реакторе 6 по реакции



Количественная оценка показателей предлагаемого способа производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида:

а) газификация угля и получения H_2 и CO_2

Для газификации используют уголь месторождения Фон-Ягноб с содержанием 81% С. При использовании 1 т угля для паровой газификации 810 кг С и конверсии образующегося количества СО в общем расходуют 2430 кг водяного пара, при этом получают 270 кг H_2 и 2970 кг CO_2 . Согласно [6], удельная теплотворность каменного угля 27 МДж/кг, а удельная теплотворность H_2 -144 МДж/кг. Общая теплотворность 1 т угля 27000 МДж/т, а общая теплотворность полученного из 1 т угля 270 кг H_2 будет 38880 МДж, т.е. на 44% больше.

По данным [7] при производстве цементного клинкера по сухому способу удельный расход тепла варьируется от 2900 до 3750 кДж/кг, в среднем примем 3325 кДж/кг. При сжигании 1 т угля его теплом можно получить 27000: 3325 = 8,12 т цементный клинкер при наличии выбросов CO_2 и других газов в атмосферу, а при использовании 270 кг H_2 , полученного из 1 т угля, количество получаемого клинкера будет 38880:3325= 11,693 кг, т.е. прирост производства цементного клинкера составит 3,573 кг при полном отсутствии выброса газов в атмосферу.

Из 270 кг H_2 , полученного при газификации 1 т угля исследуемого состава, образуется 1530 кг NH_3 .

Из 2970 кг CO_2 , полученного при газификации 1 т угля исследуемого состава, образуется 4040 кг $CO(NH_2)_2$.

Из 440 кг CO_2 , полученного разложением 1 т $CaCO_3$, образуется 600 кг $CO(NH_2)_2$.

В предлагаемом способе предусматривается использование H_2 , полученного газификацией угля, в производстве аммиака в качестве химического реагента и в производстве цементного клинкера в качестве эффективного энергоносителя. В производстве карбамида предусматривается использование общего количества CO_2 , образующегося из угля и известняка сырьевой смеси производства цементного клинкера. Сбалансированные параметры промышленного осуществления предлагаемого способа определяют расчётами материально-тепловых балансов всей технологической схемы Фиг. 2.

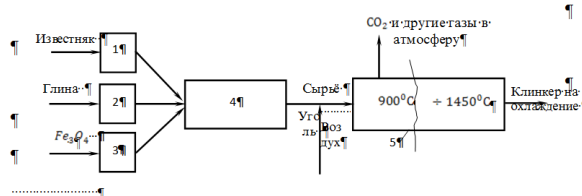
Таким образом, предлагаемый способ производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида позволяет в одном технологическом цикле получить водород, аммиак, карбамид, цементный клинкер, золу угля, летучие и смолистые компоненты состава угля, водяной пар, водяной конденсат без выделения и выброса отходов. Реализация способа в промышленности позволяет организовать безотходные производства многих материалов в пределах одного предприятия с минимизацией материально-технических и экономико-экологических затрат.

Формула изобретения

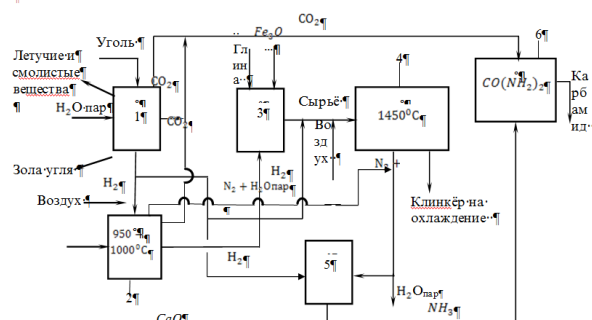
Способ производства цементного клинкера с получением аммиака и карбамида, включающий использование сырьевой смеси из известняка, глины и железосодержащих веществ, приготовление сырьевой смеси и её обжиг при температуре 1450°C , отличающийся тем, что перед приготовлением сырьевой смеси известняк предварительно обжигают для его разложения на известь и диоксид углерода в двухстенном реакторе, нагреваемым теплом, передаваемым через поверхности внутренней стенки реактора, полученную горячую известь смешивают с глиной, магнетитом и железосодержащим веществом, после чего сырьевую смесь из извести, глины, магнетита и железосодержащего вещества

обжигают в печи, нагрев реактора разложения известняка и печи обжига сырьевой смеси осуществляют путём сжигания водорода кислородом воздуха, водород получают водяной газификацией углерода и конверсией оксида углерода, причем его используют как энергоноситель для обжига сырья цементного клинкера и как химический реагент для получения аммиака, а для производства аммиака используют азот, остающийся после сжигания водорода кислородом воздуха и диоксид углерода, полученный при разложении известняка и при конверсии оксида углерода, совместно с аммиаком используют для получения карбамида.

Способ производства цементного клинкера
с получением аммиака и карбамида

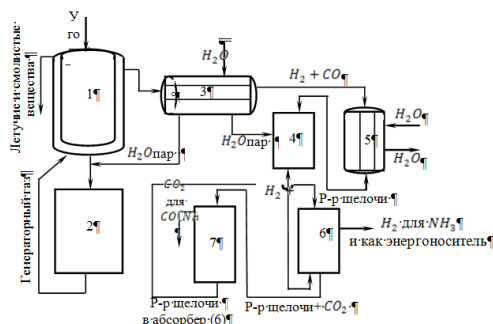


Фиг. 1



Фиг. 2

Способ производства цементного клинкера
с получением аммиака и карбамида



Фиг. 3

Компьютерный набор: Газиев М.