



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113909** (13) **C2**
(51) МПК**C21B 3/04** (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2015 07710	(72) Винахідник(и): Амірзаде-Асль Джамшід (DE)
(22) Дата подання заявки: 24.12.2013	(73) Власник(и): ЗАХТЛЕБЕН ХЕМІ ГМБХ, Dr.-Rudolf-Sachtleben-Str. 4, 47198 Duisburg, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 27.03.2017	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 10 2013 100 077.0	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO2008068350 A1, 12.06.2008 DE 102012104717 A1, 06.12.2012 EP 2415726 A1, 08.02.2012 DE 2830920 A1, 10.05.1979 EP 0611740 A1, 24.08.1994 WO 2011080253 A1, 07.07.2011
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 07.01.2013	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: DE	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.09.2015, Бюл.№ 18	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.03.2017, Бюл.№ 6	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/DE2013/100440, 24.12.2013	

(54) ЗАПОВНЮВАЧ, ЩО МІСТИТЬ ТИТАН, СПОСІБ ЙОГО ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ**(57) Реферат:**

Винахід стосується заповнювача, що містить титан, який може бути одержаний за допомогою змішування та/або обробки залишків із процесу виготовлення діоксиду титану, які одержують під час виготовлення діоксиду титану із застосуванням сульфатного та/або хлоридного способу, з основними шлаками із процесу виробництва металів, до способу його виготовлення та його застосування у металургійних процесах, а також до його застосування як заповнювача та/або наповнювача для бетону, цементу, асфальту, вогнетривких матеріалів, складів, що застосовуються для ремонтних робіт, та ґрунтовок.

UA 113909 C2

Винахід відноситься до заповнювача, що містить титан, до способу його виготовлення та до його застосування у металургійних процесах, зокрема при завантаженні у вагранку, плавильну піч, так само, як у шахтну та доменну піч, в якості заповнювача та/або наповнювача для бетону, цементу, асфальту, вогнетривких матеріалів, складів, що застосовуються для ремонтних робіт, ґрунтовок, для покриттів, які є майже непроникними для води, таких як покриття полігонів, для тампонування стовбурів шахт та підземних порожнин, для закріплення та зміцнення підстиляючого ґрунту, для ландшафтних або дорожніх конструкцій та для застосування в металургії з метою збільшення зносостійкості футерування печі та/або в якості шлакоутворюючого агента, для регулювання в'язкості шлаку в металургійних ємностях, для зниження температури плавлення шлаків, в якості збагачувача або заповнювача (сировини) для виготовлення цементу, або в якості каталізатора.

При виготовленні діоксиду титану, застосовуючи сульфатний спосіб, шихту, що містить діоксид титану (шлак, ільменіт), сушать та розмелюють а потім дигерують з концентрованою сірчаною кислотою. Реакцію між шихтою та концентрованою сірчаною кислотою проводять окремими порціями в реакторах технологічної лінії. Під час реакції дигерування, всі оксиди металів, присутні в шихті, які вступають в реакцію з сірчаною кислотою, перетворюються у відповідний сульфат металу. Після реакції, тверда маса (осад дигерування) залишають, після чого розчиняють водою та/або розбавляють сірчаною кислотою. Розчин дигерування, який відомий як чорний луг, повністю звільняють від нерозчинених інгредієнтів (залишки дигерування, пуста порода) за допомогою процесів осадження та фільтрації. Далі нижче за течією у вказаному способі, із вільного від твердих речовин розчину дигерування за допомогою гідролізу одержують суспензію метатитанової кислоти. Метатитанову кислоту прожарюють в обертовій печі після промивання, вилуговування та необов'язкової обробки сіллю, а також фільтрації.

Залишки дигерування, які, в залежності від застосовуваної шихти, в основному складаються із діоксиду титану, діоксиду кремнію, оксиду алюмінію та оксиду заліза та адсорбованих сульфатів металів, наприклад, сульфату титанілу, сульфату заліза, сульфату магнію, сульфату алюмінію, так само, як адсорбованої сірчаної кислоти, відділяють за допомогою звичайних способів твердого/рідкого відділення, таких як осадження та фільтрація. Вказані стадії способу видаляють більшість - але не всі - розчинних компонентів залишків дигерування, все ще адсорбованих на TiO_2 , та остаточних адсорбованих сульфатів металів та сірчаної кислоти. Залишки дигерування, які одержують під час способів твердого/рідкого відділення в якості осаду або відфільтрованого осаду, розтирають водою та/або розбавляють сірчаною кислотою, та після нейтралізації, звичайно із застосуванням гідроксиду кальцію у суспензії, а також поновленої фільтрації, викидають.

З точки зору економії, недоліком вказаної процедури є збільшення у способі кількості устаткування та стадій, а також велике споживання дорогих нейтралізуючих агентів, таких як $Ca(OH)_2$, які є необхідними з тієї причини, що сірчана кислота адсорбується на залишках дигерування та не вимивається. Сульфати металів, які адсорбуються на залишках дигерування, складають іншу проблему. На додаток, суміш залишків дигерування та гіпсу не може бути висушена достатнім чином. Вказане робить обробку та транспортування більш складним, так як вказана суміш має залишковий вміст води, який становить значно більше ніж 25 %, і також при цьому веде себе таксотропічно. Більше того, фільтрати із декількох стадій фільтрації та промивання, які мають різні склади та різні значення pH (від кислого до злегка лужного), повинні бути оброблені та підготовлені таким чином, щоб вони могли належно відкладатись.

Під час виготовлення діоксиду титану, застосовуючи хлоридний спосіб, на першій стадії, одержують тетрахлорид титану за допомогою хлорування шихти, що містить титан. Хлорування проводять при температурах, що становлять приблизно 1000 °C, у реакторі з псевдозрідженим шаром у присутності коксу. Вказане дає летючі хлориди металів, які, коли покидають реактор, також витягують тонкоподрібнений матеріал шару, утворений із непрореагованої шихти TiO_2 та інших компонентів, таких як, наприклад, SiO_2 та кокс. Вказаний відділений циклонний пил потім промивають та, у сухому стані, він звичайно має наступний склад:

TiO_2 15 % - 80 % за масою

Вуглець 20 % - 60 % за масою

SiO_2 5 % - 15 % за масою

в якості основних компонентів. Вміст води відфільтрованого осаду на початковому етапі звичайно становить 20 % - 40 % за масою.

Недоліком вказаних відфільтрованих осадів є те, що, коли їх обробляють далі, то відфільтрований осад вступає в реакцію як кислота внаслідок вказаного типу обробки та, таким чином, має високий корозійний вплив під час подальшої обробки або застосування, наприклад,

у металургійних процесах. Для того щоб відфільтрований осад мав можливість застосовуватись економічно рентабельним чином, відфільтрований осад має бути нейтралізованим; при цьому вказане складно здійснити традиційним шляхом та має невелику економічну перевагу.

Залишок дигерування із сульфатного способу може все ще містити 20 % - 60 % за масою діоксиду титану, в залежності від шихти, яку застосовують та виходу реакції дигерування. Замість викидання вказаного залишку, може бути бажаним мати можливість здійснювати застосування того вмісту TiO_2 , який все ще присутній.

Так, DE 29 51 749 C2 описує спосіб, у якому 5 % - 95 % за масою залишку дигерування, що містить діоксид титану, який одержують за допомогою фільтрації із застосуванням обертового барабану з подальшим промиванням, дигерують разом з 95 % - 5 % за масою тонкоподрібненого шлаку у сірчаній кислоті, вміст якої становить $>86\%$ за масою. DE 40 27 105 A1 описує спосіб, у якому залишок дигерування дигерують концентрованою сірчаною кислотою з подачею електроенергії, наприклад, у гвинтових конвеєрах, обертових модулях або в подібному устаткуванні.

Відповідно до описаного способу, залишки дигерування, які не піддавались будь-яким іншим попереднім обробкам, крім фільтрації із застосуванням обертового барабану та промивання, важко обробляти внаслідок їх високого залишкового вмісту води (наприклад, 30 % за масою) та, таким чином, вказане вимагає більш високих концентрацій сірчаної кислоти та подачі електроенергії для реакції дигерування та, внаслідок вмісту адсорбованої сірчаної кислоти, мають більш високий корозійний вплив.

DE 197 25 018 B4 та DE 197 25 021 B4 розкривають способи обробки залишків дигерування, стадії способу та технологічні процеси яких все ще можливо оптимізувати, незважаючи на спроби удосконалень порівняно з попереднім рівнем техніки.

Відповідно до EP 1 443 121 A1, залишки дигерування, які одержують в результаті дигерування сірчаною кислотою шихти, що містить діоксид титану, фільтрують у мембранному фільтр-пресі, та відфільтрований осад, що містить залишки дигерування, може бути нейтралізований розчином або суспензією, які вступають в реакцію в якості основи.

Загалом, всі із вказаних способів мають той недолік, що із економічної точки зору, необхідно багато устаткування та стадій способу, а також при цьому необхідне велике споживання дорогих нейтралізуючих агентів, таких як $Ca(OH)_2$ або $NaOH$. Недоліком вказаного способу також є той факт, що після останнього промивання, залишки дигерування все ще мають сильну кислотність та мають бути згодом нейтралізовані із застосуванням лужних або лужноземельних оксидів, гідроксидів або карбонатів для того, щоб мати можливість бути застосованими в якості заповнювача або наповнювача.

Застосування залишків вказаного типу із процесу виготовлення TiO_2 (залишки TiO_2) в якості заповнювача в металургійній промисловості є відомим.

Так, DE-C-4419819 розкриває заповнювач, що містить титан, що складаються із залишків TiO_2 та інших речовин. DE-C-19705996 розкриває спосіб виготовлення заповнювача, що містить TiO_2 . У цьому патенті, суміш залишків TiO_2 та заліза або сполук заліза піддають термічній обробці при температурі від $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Одним із недоліків вказаного технічного рішення є громіздке регулювання подачі та змішування, так само, як подальша термічна обробка залишків TiO_2 з відповідними додатковими компонентами заповнювача.

EP-A-0 611 740 описує застосування залишків із процесу виготовлення TiO_2 (залишки TiO_2) з іншими компонентами в якості заповнювача, що містить титан, для підвищення зносостійкості вогнетривкої футеровки печі. У цьому відношенні, виготовляють формовані вироби, що містять TiO_2 , такі як брикети, гранули або грануляти.

Дія залишків із процесу виготовлення TiO_2 при завантаженні в металургійні ємності заснована на утворенні сполук $Ti(C,N)$ з високою стійкістю до дії температур та високою зносостійкістю, які мають залежну від температури розчинність у чавуні. Нижче межі розчинності, що може, зокрема, мати місце у пошкоджених ділянках корпусу внаслідок підвищеного відводу тепла назовні, сполуки $Ti(C, N)$ виділяються із чавуну, при цьому вони відкладаються на більш значно зношених ділянках конструкції стіни, та вказане призводить до власного "ефекту теплового відновлення". Елементи вуглець та азот необхідні для того, щоб утворювати карбонітриди титану. Зокрема, нестача азоту у металургійних ємностях обмежує утворення карбонітридів титану та, таким чином, їх нітридів титану.

Таким чином, метою винаходу є запропонувати економічну ефективну обробку та застосування залишків, які одержують під час виготовлення діоксиду титану та які, як описано вище, в першу чергу реагують як кислоти.

Винахідники неочікувано виявили, що за допомогою перетворення металевих шлаків, зокрема шлаків, які одержують під час виготовлення сталі та заліза або під час їх повторного

використання, із застосуванням матеріалів, що містять титан, які являють собою залишки, які одержують під час виготовлення діоксиду титану, застосовуючи сульфатний та/або хлоридний спосіб, одержують продукт, який може бути застосований в якості заповнювача та/або наповнювача для бетону, цементу, асфальту, вогнетривких матеріалів, для покриттів, які є майже непроникними для води, таких як покриття полігонів, для тампонування стовбурів шахт та підземних порожнин, для закріплення та зміцнення підстиляючого ґрунту, для ландшафтних або дорожніх конструкцій та для застосування в металургії з метою збільшення зносостійкості футерування печі та/або в якості шлакоутворюючого агента, для регулювання в'язкості шлаку у металургійних ємностях, або в якості збагачувача або заповнювача (сировини) для виготовлення цементу.

Матеріали, що містять титан, які застосовують для виготовлення заповнювача винаходу, як правило, містять від 10 % до 100 % за масою, переважно 20 % - 95 % за масою TiO_2 , звичайно в якості TiO_2 або в якості титанату з іншими металами. Штучні матеріали, що містять діоксид титану, які можуть бути застосовані, можуть являти собою матеріали із процесу виготовлення діоксиду титану із застосуванням сульфатного або хлоридного способу, в якості проміжного продукту або продукту сполучення або залишків із повторюваного процесу виготовлення TiO_2 . Також є можливим для застосовуваних штучних матеріалів, що містять титан, являти собою залишки або відходи хімічної промисловості або паперової промисловості, або процесу виготовлення титану.

Типові залишки, що містять титан, являють собою залишки, що містять титан, із процесу виготовлення TiO_2 із застосуванням сульфатного способу або хлоридного способу. Подібним чином, відпрацьовані каталізatori, що містять титан, наприклад, каталізatori DENOX або каталізatori процесу Клауса, можуть переважно бути застосовані у контексті цього винаходу. Більше того, такі як матеріали як природні титаномісткі матеріали, наприклад, ільменіт, ільменітовий пісок, рутиловий пісок та/або титанові шлаки (наприклад, магнезійний шлак), які можуть утворювати вогнетривкі карбонітриди титану в умовах на місці реакції в доменній печі, можуть бути застосовані. Згадані вище штучні та природні основи, що містять титан, можуть застосовуватись окремо або в якості сумішей в процесі виготовлення.

Застосовувані залишки із процесу виготовлення TiO_2 можуть застосовуватись в якості відфільтрованого вологим способом осаду або в якості порошку. На додаток, вказані залишки можуть бути застосовані у кислому, промитому, не нейтралізованому, частково нейтралізованому або нейтралізованому вигляді для виготовлення заповнювача відповідно до винаходу.

На додаток до залишків із процесу виготовлення TiO_2 , заповнювач відповідно до винаходу може містити інші штучні та/або природні матеріали, що містять діоксид титану, вибрані із наступних матеріалів або їх сумішей:

- проміжних продуктів, продуктів сполучення та/або готових продуктів із процесу виготовлення діоксиду титану. У цьому відношенні, матеріали можуть бути одержані як із процесу виготовлення діоксиду титану із застосуванням сульфатного способу, так і з процесу виготовлення діоксиду титану із застосуванням хлоридного способу. Проміжні продукти та продукти сполучення можуть вилучатись із повторюваного процесу виготовлення TiO_2 ;

- залишків хімічної промисловості, наприклад, каталізatori, що містять TiO_2 , знову в якості прикладу наводяться каталізatori DENOX, або відходів виготовлення паперу (відомі як геттери);

- титанових руд, титанових шлаків, так само, як і рутилового або ільменітового піску.

В залежності від наміченого застосування, заповнювач відповідно до винаходу може містити інші технологічні матеріали та/або добавки, наприклад, матеріали, що містять вуглець, матеріали, що відновлюють вуглець, та/або оксиди металів, оксид заліза, можуть бути наведені як додаткові приклади.

На додаток до металевих шлаків та залишків із процесу виготовлення TiO_2 , заповнювач відповідно до винаходу може також містити інші матеріали, що містять діоксид титану, вибрані із титанових руд, шлаків, збагачених діоксидом титану, штучних матеріалів, що містять діоксид титану, або сумішей двох або більшої кількості вказаних матеріалів.

Як правило, штучні матеріали, що містять діоксид титану, які застосовують для виготовлення заповнювача відповідно до винаходу, містять приблизно 10 % - 100 % за масою, переважно 20 % - 95 % за масою TiO_2 (розрахованих відносно загального вмісту титану).

В залежності від складу та застосування, заповнювач може піддаватись термічній обробці, переважно сушці, зокрема, переважно термічній обробці при температурах у діапазоні від 100 °C до 1200 °C.

Заповнювач відповідно до винаходу містить 5 % - 90 %, переважно 10 % - 85 %, зокрема

переважно 20 % - 85 %, зокрема більш переважно 30 % - 80 % за масою TiO_2 (розрахованих відносно загального вмісту титану).

В одному варіанті здійснення, заповнювач відповідно до винаходу може мати гранулометричний склад у діапазоні від 0 до 15 см, зокрема у діапазоні $> 0-10$ см, зокрема переважно у діапазоні $> 0-8$ см та зокрема більш переважно у діапазоні $> 0-5$ см, при цьому відповідні верхні межі включені.

В іншому варіанті здійснення, заповнювач відповідно до винаходу може зокрема також мати тонину, що становить $> 0-100$ мм, переважно $> 0-10$ мм та зокрема переважно $> 0-3$ мм, при цьому відповідні верхні межі включені.

Для нейтралізації залишків, відповідно до винаходу, в якості речовин, що не містять металу, застосовують шлаки, які одержують під час виробництва металів із застосовуваної шихти. Ці шлаки являють собою суміші оксидів, сформованих із основних оксидів, які утворюються під час видобутку металів в процесі плавки руди, та які мають властивості як пористих, так і щільних матеріалів. Шлаки також застосовують в якості вторинної сировини у цивільному будівництві як заповнювач для дорожніх основ або в якості добавки для цементу. Вказані матеріали, що не містять металу, відомі у рівні техніки як металургійний шлак та залізистий шлак.

Металургійні шлаки являють собою шлаки, які одержують під час виробництва металів, таких як алюміній, хром, мідь, свинець і т.д.. Вони також відомі як алюмінієві, хромові, мідні та свинцеві шлаки. Переважно, в якості металургійного шлаку застосовують шлак, відомий як алюмінієвий соляний шлак. На додаток до Al_2O_3 , вказаний шлак також містить значні кількості нітриду алюмінію. Фракція нітриду алюмінію може становити до 30 % за масою або більше, в залежності від процедури та проведеного способу. Внаслідок вмісту AlN , як правило, алюмінієві соляні шлаки не можуть бути застосовані після контакту з повітрям або водою, AlN вступає в реакцію з утворенням небажаного газоподібного аміаку. Способи обробки та повторного використання таких алюмінієвих соляних шлаків є відомими. В одному способі обробки, соляний шлак подрібнюють та відділяють від металевої частини за допомогою просіювання. Далі, соляні компоненти вимивають водою, і потім утворений газоподібний аміак перетворюється в сульфат алюмінію за допомогою способу газоочистки. Після відфільтровування нерозчинних у воді оксидів та кристалізації розчинених солей плавки, одержують продукти, які можуть бути застосовані в якості дешевої сировини для виготовлення цементного клінкера та мінеральної вати. При цьому, незважаючи на складність виготовлення, у продукті залишається непрореагованою залишкова фракція алюмінію у вигляді AlN або у вигляді аміаку, після чого все ще виникає чіткий запах аміаку. Тільки термічна обробка, зокрема повна сушка, дозволяє аміаку випаруватись. При цьому, вказаний спосіб є дуже складним та не економічним. Наступним недоліком металургійних шлаків є в основному те, що вони вступають в реакцію як сильні луги, і в результаті цього, можливості їх подальшого застосування є дуже обмеженими.

Присутність нітриду під час застосування відповідно до винаходу, однак, має ту перевагу, що після виготовлення заповнювача відповідно до винаходу, наприклад, під час завантаження в металургійні плавильні печі, вихід утворення та відкладання нітриду титану та/або карбонітриду титану на вогнетривкому футеруванні може бути значно прискорений.

Залізисті шлаки являють собою доменні шлаки, сталеплавильні та вторинні металургійні шлаки. Сталеплавильні шлаки класифікують відповідно до способу виготовлення сталі. Як приклад, ЛД шлаки (ЛДШ) одержують під час виготовлення сталі, застосовуючи процес Лінц-Донавітцкого, електропічні шлаки одержують під час виготовлення сталі, застосовуючи процес плавки в електричній печі та СМ шлаки одержують під час виготовлення сталі, застосовуючи Сіменс-Мартенівський процес. Переважна більшість залізистих шлаків застосовується у цивільному будівництві та у дорожніх конструкціях.

Сталеплавильні шлаки а також ЛД шлаки або електропічні шлаки можуть бути застосовані у контексті цього винаходу. Вказані шлаки мають ту перевагу, що з однієї сторони, для нейтралізації залишків із процесу виготовлення TiO_2 застосовують чисті CaO та MgO , з іншої сторони, інші компоненти, такі як CaO , MgO , Al_2O_3 , двокальцієвий силікат, трикальцієвий силікат, двокальцієвий ферит, вюстит кальцію, вюстит магнію, Fe_2O_3 , FeO можуть бути застосовані в якості шлакоутворюючих агентів та/або для регулювання в'язкості шлаку та/або для зниження температури плавлення шлаку. Більше того, при завантаженні в металургійні ємності, вміст заліза є корисним, тим самим заощаджуючи сировину та, таким чином, захищаючи природні ресурси.

Таким чином, залізисті шлаки містять SiO_2 , Al_2O_3 , CaO та/або MgO в якості основних компонентів. Вони також містять оксид заліза, чисте заліза та оксиди металів, так само, як і гідроксиди металів. Внаслідок мінералогічного та хімічного складу а також фізичних властивостей вказаних шлаків, як правило, до того, як шлаки можуть бути застосовані, необхідні

додаткові стадії обробки.

Таблиця 1

Характерні мінеральні фази
сталеплавильних шлаків

Фаза	Опис
$2 \text{ CaO} * \text{SiO}_2$	Двокальцієвий силікат
$3 \text{ CaO} * \text{SiO}_2$	Трикальцієвий силікат
$2 \text{ CaO} * \text{Fe}_2\text{O}_3$	Двокальцієвий ферит
FeO	Вюстит
(Ca, Fe)O	Вюстит кальцію
(Mg, Fe)O	Вюстит магнію
Чистий CaO	Чисте вапно
Чистий MgO	Периклаз

- 5 Як приклад, сталеплавильні шлаки в основному завжди містять чисті оксиди, зокрема чисте вапно (CaO); з іншої сторони, збагачені MgO шлаки також містять чистий MgO (Таблиця 2).

Таблиця 2

Характерний вміст твердих речовин сталеплавильних шлаків

Основні компоненти як % за масою, дані відповідно до стандарту DIN 52100, Частина 2, Розділ 6.1:				
	Сталеплавильний шлак			
	ЛД шлак		Електропідний шлак	
	Середнє значення досліджених зразків	Максимальне значення	Середнє значення досліджених зразків	Максимальне значення
SiO ₂	18	14	13	18,5
Al ₂ O ₃	2,0	5,0	6	9,5
CaO	49	53	26	36
Чистий CaO	6	9,5	0,4	0,8
MgO	2,5	6,0	5	10
Загальна кількість Fe	18	22	26	30

Приклади компонентів основного шлаку із вагранки, у % за масою, є наступними:

SiO ₂	25 % - 30 %
CaO	45 % - 55 %
FeO	0.5 % - 2.5 %
Al ₂ O ₃	5 % - 15 %
MgO	1 % - 2 %
MnO	1 % - 2 %

- 10 Застосування вказаних шлаків у цивільному будівництві, наприклад, у вигляді гранулятів для цементу або для дорожніх конструкцій при виготовленні дорожніх основ, часто обмежене з причини вмісту чистого вапна та/або чистого MgO, яке/які присутнє/присутні. Як чисте вапно, так і чистий MgO може гідратуватись, як тільки додають воду; це пов'язано із збільшенням об'єму. Вказаний процес гідратації означає, що шлаки можуть розпадатися та можуть навіть розпастися повністю. Вказаної призводить до небажаного розширення плит проїзної частини для дорожніх конструкцій або розширення бетону.

- 15 Фракція чистого вапна у сталеплавильному шлаці може становити до 10 % за масою або більше. Чиста фракція MgO може становити 8 % за масою або бути більш високою. В залежності від вмісту вапна ЛД шлаків, вказані шлаки можуть бути підходящими в якості матеріалів дорожніх конструкцій (з низьким вмістом вапна), або можуть бути перероблені в добрива. Вказане означає, що сталеплавильні шлаки є високолужними, що означає, що їх застосування є значно обмеженими.

20 Згадані вище шлаки, можуть бути застосовані окремо або в якості суміші для виготовлення

заповнювачів, що містять титан.

Заповнювач відповідно до винаходу може бути виготовлений за допомогою змішування залишків, що містять титан, із процесу виготовлення діоксиду титану із шлаками видобутку металів. Для виготовлення заповнювача відповідно до винаходу, передбачаються різні способи; і наразі вони будуть описані в якості прикладу.

Металеві шлаки змішують із залишками із процесу виготовлення TiO_2 , наприклад, за допомогою змішування у міксері. Шлаки, які застосовують, можуть мати гранулометричний склад, що становить від 0 до 200 мм, переважно 0-50 мм та зокрема переважно < 5 мм. Залишки із процесу виготовлення TiO_2 із застосуванням сульфатного способу та хлоридного способу можуть застосовуватись окремо або в якості суміші у вигляді відфільтрованого осаду.

Більше того, металеві шлаки можуть бути змішані із залишками із процесу виготовлення TiO_2 за допомогою змішування, наприклад, у міксері, а потім висушені у комбінованому пристрої, де здійснюється розмел та сушка (такому як кульовий млин), та мікронізовані в той же час. У цьому випадку застосовувані металеві шлаки, можуть мати гранулометричний склад, що становить 0-80 мм, переважно 0-50 мм та зокрема переважно < 20 мм. Залишки із процесу виготовлення TiO_2 із застосуванням сульфатного способу можуть застосовуватись окремо або в якості суміші у вигляді відфільтрованого осаду. При цьому може бути одержаний тонкоподрібнений, сухий заповнювач з гранулометричним складом, 100 % якого становить < 4 мм, переважно < 2 мм та зокрема переважно < 1 мм.

В залежності від застосування, металеві шлаки та залишки із процесу виготовлення TiO_2 можуть бути змішані за допомогою змішування, наприклад, у міксері, а потім брикетовані, гранульовані або агломеровані на агломераційній стрічці, застосовуючи способи, які відомі у рівні техніки. Формовані вироби вказаного типу можуть мати розмір зерна у діапазоні від 0,5 см до 10 см, переважно 2 - 8 см.

Крупні металеві шлаки можуть бути подрібнені у дробарці, а потім розмелені. Також є можливим спочатку розмелювати металеві шлаки у комбінованому пристрої, де здійснюється розмел та сушка, або висушувати їх у сушарці до подрібнення/розмелу. Далі, розмелений шлак змішують з відфільтрованими в умовах вологості залишками із процесу виготовлення TiO_2 . Якщо необхідно, суміш згодом може бути висушена або термічно оброблена.

Після розмелу, застосовуваний шлак має 100 % крупних фракцій, що становлять < 5 мм, зокрема 100 % < 3 мм та зокрема 100 % < 1 мм. Кінцевий продукт заповнювача має гранулометричний склад, що становить > 0-5 мм, переважно > 0-3 мм та зокрема переважно > 0-1 мм.

Для того, щоб нейтралізувати кислі залишки із процесу виготовлення діоксиду титану, відповідно до винаходу, застосовують металеві шлаки, які реагують хімічно як основи. Термін "основні металеві шлаки", як його використовують відповідно до винаходу, має розумітись як такий, що означає металеві шлаки, які реагують хімічно як основи. Вказані металеві шлаки можуть мати основність, яка задається числом шлаку, яке становить більше ніж 0,8, зокрема більше ніж 1, зокрема більше ніж 1,2 та особливо більше ніж 1,5. Вказана основність шлаку являє собою пропорцію В металургійного шлаку, та заснована на молярному співвідношенні лужних компонентів, таких як CaO, MgO, та кислих компонентів у шлаці, таких як SiO_2 , яка є відомою як число шлаку. Пропорція В шлаку є емпіричним параметром, який у своєму найбільш простому вигляді відображає співвідношення за масою CaO та SiO_2 у металургійних шлаках. Оскільки це не дуже схоже на реальні умови, інші компоненти шлаку (наприклад, MgO, Al_2O_3) також відносять до основних та кислих фракцій. "В" у терміні "основність шлаку В" із цієї причини не відповідає хімічній основності. Основність, яка становить більше ніж одиниця, означає, що шлак називають основним, і основність, яка становить менше ніж одиниця, означає, що шлак називають кислим шлаком.

Якщо залишки із процесу виготовлення TiO_2 застосовують в якості кислих відфільтрованих осадів, зокрема промитих, то додавання відповідно до винаходу певної кількості металевих шлаку, який реагує як сильний луг, означає, що може бути одержаний нейтральний продукт, який ідеально підходить для застосувань, згаданих вище. Таким чином, несприятливі в іншому випадку лужні властивості шлаків використовуються для нейтралізації залишків із процесу виготовлення TiO_2 , які реагують як кислоти. Як правило, шлаки та залишки із процесу виготовлення TiO_2 можуть бути змішані у кількості, яка залежить від їх значень pH, що дає значення pH продукту, яке є приблизно нейтральним. Продукт, одержаний таким чином, часто має значення pH, яке становить 5-11, переважно 6-10. Гранулометричний склад знаходиться у діапазонах, наведених вище.

Відповідно до винаходу, таким чином, кислі залишки із процесу виготовлення діоксиду титану можуть бути змішані з основними металевими шлаками безпосередньо із камерного

фільтр-пресу або після промивання, для зменшення адсорбованих кислот, але без застосування водних розчинів, що містять нейтралізуючі агенти. Таким чином, відповідно до винаходу, залишки, що містять титан, та основні металеві шлаки застосовують у такій кількості, щоб одержана суміш мала рН у нейтральному діапазоні, який становить 5-12, переважно 6-10 або більш переважно 6-8. Як правило, вказане одержують із застосуванням приблизної кількості, що знаходиться у діапазоні між 50 та 90 частинами за масою залишків із процесу виготовлення діоксиду титану та 50-10 частинами за масою основних металевих шлаків.

Таким чином, винахід забезпечує заповнювач, утворений із залишків, що містять титан, із процесу виготовлення діоксиду титану та шлаків із видобутку металів, який може бути застосованим в якості заповнювача та/або наповнювача, та який може бути виготовлений за допомогою способу відповідно до винаходу, який при цьому є недорогим, енергоефективним та технічно простим у підготовці металевих шлаків та залишків, одержаний із процесу виготовлення TiO_2 .

Більше того, винахід забезпечує заповнювач, що містить титан, призначений для застосування у металургійних процесах, зокрема у металургійних ємностях та на металургійних комбінатах, зокрема заповнювач, призначений для застосування у доменних печах, вагранках та шахтних печах.

Цей винахід, крім того, забезпечує заповнювач, що містить титан, призначений для застосування у вогнетривких матеріалах, у торкрет-матеріалах, матеріалах для водостоків та/або у складах, що застосовуються для ремонтних робіт.

Додатковою метою цього винаходу є забезпечення заповнювача для застосування у ґрунтовках для утворення тонкого покриття на форми для лиття, формовочні стрижні або збірні залізобетонні вироби. Вказане задовольняє різним вимогам, таким як термоізоляція, гладкість, відокремлення і т.д..

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для введення в металургійні печі з метою збільшення зносостійкості футерування печей, а також для регулювання в'язкості шлаку в металургійній печі.

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для завантаження в металургійні печі для того, щоб збільшити зносостійкість футерування печей та одночасно діяти в якості шлакоутворюючого агента.

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для завантаження в металургійні печі для того, щоб збільшити зносостійкість футерування печей та одночасно діяти в якості шлакоутворюючого агента та регулювати в'язкість шлаку.

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для завантаження в металургійні печі для того, щоб збільшити зносостійкість футерування печей та одночасно діяти в якості шлакоутворюючого агента та знизити температуру плавлення шлаку.

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для застосування у матеріалі для льотки.

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для застосування в якості заповнювача для будівельних матеріалів, наприклад, для бетону та/або цементу та у дорожніх конструкціях.

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для застосування в якості наповнювача та/або пігменту.

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для покриття з низькою водопроникністю, таких як покриття полігонів, для тампонування стовбурів шахт та підземних порожнин, для закріплення та зміцнення підстиляючого ґрунту, для ландшафтних або для дорожніх конструкцій.

У ще одному аспекті цього винаходу, заповнювач, що містить титан, забезпечується для застосування в якості збагачувача або заповнювача (сировини) для виготовлення цементу.

В одному варіанті здійснення винаходу, розчин дигерування із процесу виготовлення TiO_2 із застосуванням сульфатного способу нейтралізують до фільтрації з металевими шлаками, потім фільтрують та, якщо це необхідно, промивають.

У іншому варіанті здійснення винаходу, розчин дигерування із процесу виготовлення TiO_2 із застосуванням сульфатного способу, або циклонний пил із процесу виготовлення TiO_2 із застосуванням хлоридного способу спочатку фільтрують та промивають для того, щоб видалити сульфат або хлорид, відповідно. Далі, відфільтрований осад зціджують у воду та нейтралізують за допомогою додавання металевого шлаку, та відфільтровують. Фільтрацію та промивання проводять відповідно до методів попереднього рівня техніки.

У додатковому варіанті здійснення винаходу, залишки із процесу виготовлення TiO_2 додають безпосередньо після одержання розплаву шлаку під час плавлення сталі при високих

температурах. Додавання може бути здійснене безпосередньо при вказаних високих температурах або під час охолодження розплаву. Більше того, додавання також може бути здійснене на стадії нижче за течією під час одержання металевих шлаків, безпосередньо у відповідних пристроях для одержання.

Таким чином, може бути виготовлений заповнювач, що містить титан, який має гранулометричний склад, що становить до 15 см. Відповідно до попереднього рівня техніки, заповнювач може бути розбитий на різні розміри зерна та виготовлений у різних фракціях просіювання. Встановлений гранулометричний склад залежить від виду застосування заповнювача.

Відповідно до винаходу, також є можливим, щоб залишки із процесу виготовлення діоксиду титану піддавались стадії подрібнення разом із шлаками, такий як розмел, дроблення або подібні способи, за допомогою чого особливо ретельне змішування і, таким чином, особливо однорідна нейтралізація в суміші можуть бути одержані. Заповнювач, одержаний таким чином, може мати гранулометричний склад, що становить 0,01 мкм - 3 мм, зокрема 0,1 мкм - 2 мм, та він є особливо підходящим для введення в металургійні ємності за допомогою фурм для подачі.

Якщо заповнювач застосовують у металургійній ємності, наприклад, у доменній печі, то у випадку додавання через верхню частину печі, гранулометричний склад так званого стовпа шихтових матеріалів може становити до 150 мм, переважно до 100 мм. При цьому, якщо заповнювач, що містить титан, вводять в доменну піч через фурми для введення, то гранулометричний склад регулюють за допомогою дроблення або розмелу до < 10 мм, переважно < 5 мм та зокрема < 3 мм. У вказаному варіанті здійснення, залишки із процесу виготовлення TiO_2 можуть застосовуватись непромитими, частково непромитими та частково або повністю нейтралізованими, промитими але кислими, або промитими та частково або повністю нейтралізованими. Залишки із процесу виготовлення TiO_2 можуть застосовуватись у вигляді відфільтрованого в умовах вологи осаду або в якості сухого матеріалу.

Відповідно до винаходу, може бути забезпечений спосіб, який, за допомогою утворення сполук $Ti(C, N)$ із високою стійкістю до дії температур та зносостійкістю, з однієї сторони, може захищати футерування печі від передчасного зносу та, з іншої сторони, може зменшувати в'язкість шлаку, який утворюється у доменній печі, та таким чином може покращувати потік газу у печі, що дозволяє легко видаляти шлак після випуску металу, а також може оптимізувати узгодженість якості рідкого доменного шлаку із відповідним продуктом доменного шлаку.

Перевагами вказаного заповнювача відповідно до винаходу, при його завантаженні в металургійну ємність, таку як доменна піч, є те, що завантаження діоксиду титану або титанових сполук покращує газовий потік у печі внаслідок утворення сполук $Ti(C, N)$ із високою стійкістю до дії температур та зносостійкістю, які мають залежну від температури розчинність у чавуні, та таким чином можуть впливати на в'язкість рідкого чавуну; також, в'язкість рідкого доменного шлаку зменшується внаслідок додаткових компонентів, таких як CaO , Al_2O_3 та/або MgO . На додаток, коли розплав випускають із доменної печі, то шлак переважно є настільки рідким, наскільки це є можливим, та має низьку в'язкість. Якщо вказане не відбувається, то проблеми з випуском чавуну та шлаку можуть виникати у стічній системі та зокрема у пристрої грануляції, наприклад, у якому рідкий шлак гранулюють для застосування у дорожніх конструкціях або для застосування в якості добавок до цементу.

Доменний шлак утворюється у доменній печі у рідкому вигляді при температурах, які переважають у ній. Функція шлаку полягає в поглинанні незменшуваних компонентів шихти та забезпеченні десульфуризації печі. Доменний шлак в першу чергу складається із MgO , Al_2O_3 , CaO та SiO_2 . Якість рідкого доменного шлаку визначають за допомогою його хімічного складу та умовами термічної обробки. Головною ознакою, яка впливає на якість кускового доменного шлаку, в першу чергу є його пористість. На неї можна впливати, серед іншого, за допомогою підходящих добавок до рідкого доменного шлаку. Вказані добавки призначені регулювати вивільнення газів, що розчинені в рідкому шлаці. Таким чином, з однієї сторони, вивільнення газів може сповільнюватись або принаймні обмежуватись або, з іншої сторони, воно може посилюватись таким чином, що більшість вивільнених газів може покидати шлак до його затвердіння в результаті охолодження. Якщо на в'язкість доменного шлаку впливають за допомогою вказаних добавок таким чином, що його в'язкість зменшується, то вихід газів під час затвердіння стає легшим, і таким чином запобігають захопленню газових бульбашок.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Заповнювач, що містить титан, який може бути одержаний за допомогою змішування та/або обробки залишків із процесу виготовлення діоксиду титану, які одержують під час виготовлення

діоксиду титану із застосуванням сульфатного та/або хлоридного способу, із основними шлаками із процесу виробництва металів, де заповнювач, що містить титан, має значення рН у діапазоні 5-12, переважно у діапазоні 6-10.

2. Заповнювач за п. 1, з гранулометричним складом, що становить >0 мкм - 100 мм, зокрема >0 мкм - 10 мм, зокрема >0 мкм - 3 мм, при цьому відповідні верхні межі включені.

3. Заповнювач за п. 1 або п. 2, де як основний шлак із процесу виробництва металів застосовують шлаки із числом шлаку В, що становить більше ніж 1, точніше більше ніж 1,2 та особливо більше ніж 1,5.

4. Заповнювач за п. 1 або п. 2, що на додаток до залишків із процесу виготовлення TiO_2 містить інші штучні та/або природні матеріали, що містять діоксид титану, вибрані із наступних матеріалів або їх сумішей:

- проміжних продуктів, продуктів сполучення та/або готових продуктів із процесу виготовлення діоксиду титану із застосуванням сульфатного способу та із процесу виготовлення діоксиду титану із застосуванням хлоридного способу або із повторюваного процесу виготовлення TiO_2 ;

- залишків хімічної промисловості, наприклад, каталізаторів, що містять TiO_2 , наприклад, каталізаторів DENOX або відходів виготовлення паперу, відомих як геттер;

- титанових руд, титанових шлаків, так само, як із рутилового або ільменітового піску.

5. Спосіб виготовлення заповнювача за одним із попередніх пунктів, в якому залишки із процесу виготовлення діоксиду титану, які одержують під час виготовлення діоксиду титану із застосуванням сульфатного та/або хлоридного способу, змішують з основними шлаками із процесу виробництва металів у такій кількості, що одержаний заповнювач, що містить титан, має значення рН у діапазоні 5-12, переважно у діапазоні 6-10.

6. Спосіб за п. 5, у якому одержану суміш додатково нейтралізують.

7. Застосування заповнювача, що містить титан, за одним із пунктів 1-4 як заповнювача у металургійних процесах або як заповнювача для завантаження у вагранку, плавильну піч, а також в шахтну та доменну печі, як заповнювача для бетону, цементу, асфальту, вогнетривких матеріалів, складів, що застосовуються для ремонтних робіт, ґрунтовок, для покриттів, які є майже непроникними для води, таких як покриття полігонів, як заповнювача для тампонування стовбурів шахт та підземних порожнин, як заповнювача для закріплення та зміцнення підстиляючого ґрунту, як заповнювача для ландшафтних або дорожніх або водовідних конструкцій, як заповнювача для застосування в металургії для зносостійкості футерування печей або як заповнювача (сировини) для виготовлення цементу.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601