

Изобретение относится к области производства строительных материалов, в частности к производству активных добавок к вяжущим.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является способ грануляции доменного шлака (1) путем обработки шлакового расплава водным раствором щелочной пульпы - отхода металлургического производства, с последующим обезвоживанием, сушкой и охлаждением шлака.

В качестве щелочной пульпы в известном способе используют содержащие гидроксид кальция осадки центральных очистных сооружений хлорной металлургии титана, магния, кремния и германия при плотности водного раствора щелочной пульпы 1,12-1,2г/см³ и значении водородного показателя pH11-12.

Недостатком известного способа является выделение в атмосферу в большом количестве сероводорода.

Недостаток обусловлен тем, что из-за низкого содержания окиси кальция в известковом растворе не обеспечивается полное обезвреживание газовых выбросов от соединений серы. При недостаточно полном связывании сернистого ангидрида известковым раствором, значительная часть сероводорода выбрасывается в атмосферу.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа грануляции доменного шлака, в котором обработку шлакового расплава осуществляют раствором нового состава, в результате чего снижается выделение сероводорода в атмосферу и за счет этого обеспечивается экологический эффект.

Поставленная задача решается тем, что в способе грануляции доменного шлака путем обработки шлакового расплава водным раствором щелочной пульпы - отхода металлургического производства, с последующим обезвоживанием, сушкой и охлаждением шлака, обработку шлакового расплава осуществляют смесью щелочной пульпы и предварительно гидролизованного и нейтрализованного отхода полупроводникового производства, содержащего аморфный диоксид кремния и хлористый кальций, взятой при соотношении щелочной пульпы к отходу полупроводникового производства как 1:1-35:1.

Использование в качестве водного известкового раствора смеси, в состав которой входят компоненты, ранее не использовавшиеся, а уходящие в отходы и взятые в заявляемом соотношении, позволяет снизить выделение в атмосферу сероводорода.

Щелочная пульпа хлорной металлургии содержит взвешенные вещества в количестве 5413-5867мг/л, сухой остаток - 20000-24000мг/л.

В состав пульпы входят, мас.%;

CaCO ₃	5,0-6,0
CaCl ₂	3,0-3,6
TiO ₂	6,0-6,4
Fe ₂ O ₃	7,2-8,0
SiO ₂	5,1-5,7
MgO	5,2-5,8
Al ₂ O ₃	4,2-5,0
CaSO ₄	3,5-4,1
V ₂ O ₅	0,5-0,6
MnO ₂	0,30-0,24
CaO	0,10 -0,14
Ta ₂ O ₅	0,19-0,21
ZrO ₂	0,15-0,17
Nb ₂ O ₅	0,04-0,06
NaCl	0,70-0,74
KCl	0,64-0,68
CaF ₂	0,51-0,55
Se ₂ O ₃	0,004-0,006
CrO ₃	0,68-0,70
Ca(OH) ₂	Остальное.

В щелочной пульпе содержится большое количество взвешенных веществ, благодаря чему щелочная пульпа имеет в течение длительного времени однородный состав. Взвешенные вещества представляют собой мелкодисперсные частицы 1-100мкм в виде гелиевых структур.

Отход полупроводникового производства представляет собой кубовые остатки колонн ректификации трихлорсилана (Si₂OCl₃), содержащие 10-20% четыреххлористого кремния (SiCl₄). Полученный отход подвергают обработке - гидролизуют, а затем нейтрализуют известковым молоком. После обработки отход имеет удельный вес 1,1-1,15г/л и содержит сухой остаток 110-150г/л.

Предварительно гидролизованный и нейтрализованный отход полупроводникового производства имеет состав, мас.%;

CaO	3,00-11,48
CaCl ₂	51,00-64,00
SiO ₂ (в виде аморфного кремния)	10,30-25,07
Fe ₂ O ₃	0,73-1,58
Al ₂ O ₃	0,09-3,46
Cr ₂ O ₃	0,015-0,09
CuO	0,006-0,009
H ₂ O	51,00-64,00

Смесь, полученная из щелочной пульпы и предварительно гидролизованного и нейтрализованного отхода полупроводникового производства, имеет pH-10-12.

В щелочной пульпе содержится большое количество соединений кальция, таких как карбонат кальция, оксид кальция, гидроксид кальция и хлорид кальция, которые активно реагируют с доменным шлаком, сливаемым в

гранбассейн.

В полученной смеси содержится в большом количестве диоксид кремния. Причем, кремний, содержащийся в смеси, находится в аморфном состоянии. Главная особенность аморфного состояния кремния - отсутствие характерной для кристаллов строгой повторяемости во всех направлениях одного и того же элемента структуры, т.е. отсутствие дальнего порядка. Важной особенностью кремния в аморфном состоянии является естественная изотропия его свойств из-за отсутствия самопроизвольной ориентации частиц. Кремний в аморфном состоянии, обладая меньшей упорядоченностью внутреннего строения, характеризуется при тех же давлениях и температурах большим объемом, большей энтропией и большей внутренней энергией, чем кристаллический кремний.

У аморфного кремния на 2-3 порядка выше активность. Поэтому все реакции, протекающие при взаимодействии расплава доменного шлака с компонентами смеси протекают более активно и полно.

При обработке расплава доменного шлака смесью щелочной пульпы и предварительно гидролизованного и нейтрализованного отхода полупроводникового производства снижаются выделения в атмосферу сероводорода.

Это обусловлено следующими факторами.

Присутствующие в смеси аморфный диоксид кремния и хлористый кальций замедляют реакции гидролиза сульфидной серы шлака, в результате чего значительно снижается концентрация сероводорода в парогазовых выбросах.

Кроме того, содержащиеся в смеси карбонат кальция, гидроксид кальция, оксид кальция и оксид железа активно вступают в реакцию с сероводородом, выделяющимся при грануляции доменного шлака, образуя гидросульфиды, сульфиды и сульфаты кальция и железа. Выбросы серы в атмосферу резко снижаются за счет образования соединений серы в смеси, а сами соединения серы - сульфаты и сульфиды - играют роль возбудителей активности.

Таким образом, при грануляции доменного шлака в смеси щелочной пульпы и предварительно гидролизованного и нейтрализованного отхода полупроводникового производства сера связывается более полно, чем при грануляции в известном водном растворе щелочной пульпы. Кроме того, благодаря избытку кальция в смеси в процессе грануляции образуется гипс, получаемый в качестве попутного продукта. Присутствующий в смеси аморфный диоксид кремния способствует ускоренному его образованию.

Описанные выше механизмы протекания реакций наиболее полно реализуются в щелочных условиях, которые обеспечиваются используемой для грануляции доменного шлака смесью щелочной пульпы и отхода полупроводникового производства, имеющей pH-10-12.

При заявляемом соотношении в смеси щелочной пульпы и отхода полупроводникового производства, полученном экспериментально, обеспечивается содержание компонентов смеси в таком количестве, которое способствует более полному связыванию выделяющейся серы, что приводит к снижению выбросов сероводорода в атмосферу при грануляции доменного шлака.

При уменьшении соотношения щелочная пульпа/отход полупроводникового производства в смеси снизится содержание окиси железа и соединений кальция, взаимодействующих с сероводородом, в результате чего повысятся выделения серы в атмосферу.

Кроме того, в смеси повысится содержание хлористого кальция, что является недопустимым, так как хлористый кальций в таком количестве будет вызывать коррозию металлоконструкций, контактирующих с вязущим, полученным на основе данного шлака.

При увеличении соотношения щелочная пульпа/отход полупроводникового производства резко сократится содержание аморфного диоксида кремния и хлористого кальция, что приведет к активизации реакции гидролиза сульфидной серы шлака, в результате чего повысится концентрация сероводорода в парогазовых выбросах.

Таким образом, как при увеличении, так и при уменьшении соотношения щелочная пульпа/отход полупроводникового производства повысятся выделения серы в атмосферу.

Пример.

Процесс грануляции расплава доменного шлака осуществляют следующим образом.

В гранбассейн через приемные воронки жидкого шлака вводят щелочную пульпу-отход хлорной металлургии. Затем в гранбассейн вводят предварительно гидролизированный и нейтрализованный отход полупроводникового производства, содержащий аморфный диоксид кремния и хлористый кальций. Щелочную пульпу и отход полупроводникового производства вводят в гран-бассейн в соотношении 17,5:1. Эту смесь перемешивают в процессе подачи расплава шлака в гранбассейн, его грануляции и выгрузки.

Жидкий шлак с температурой 1400-1450°C из ковшей через приемные воронки сливают в гранбассейн. Время слива 3-5 минут. Погружаясь в водный раствор, струи расплавленного шлака гранулируются, образуя мелкие зерна и одновременно вспучиваются. Газовая фаза, вызывающая поризацию гранул, многокомпонентная по составу, формируется из собственных газов шлака и продуктов взаимодействия серы с гидроокисью кальция, а также кислородом воздуха, оксидами кальция и железа.

После обработки в щелочной среде гранулированный шлак выгружают грейферным краном на площадку для обезвоживания и сушки в естественных условиях.

В процессе грануляции смесь щелочной пульпы и отхода полупроводникового производства в гранбассейнах постоянно пополняется по мере испарения влаги. Гранулированный шлак, полученный таким способом, имел влажность 15-20%.

Предлагаемым способом было получено 3 партии гранулированного доменного шлака, при которых соотношение компонентов смеси изменяли в заявляемых пределах. Были получены также 2 партии доменного шлака, гранулированные в смеси щелочной пульпы и отхода полупроводникового производства при недостатке (партия 4) и при избытке (партия 5) щелочной пульпы. Для проведения сравнительных испытаний доменного шлака была получена 1 партия, гранулированная в водном растворе щелочного активатора по способу, защищенному а.с. СССР №1662970, принятому в качестве прототипа (партия 6).

В процессе грануляции всех партий отбирались пробы газовых выбросов.

Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице.

Из таблицы видно, что концентрация серы в газовых выбросах существенно снизилась по сравнению с концентрацией при грануляции доменного шлака известным способом за счет снижения выделения в атмосферу сероводорода.

Таким образом, при грануляции доменного шлака в смеси щелочной пульпы и отхода полупроводникового производства обеспечивается обезвреживание газовых выбросов от сероводорода.

№ партии	Используемый для грануляции раствор	Соотношение щелочная пульпа/отход полупроводникового производства	Плотность водного раствора, г/см ³	Водородный показатель, pH	Средняя концентрация сероводорода в газовых выбросах, мг/м ³
1	Смесь щелочной пульпы и предварительно гидролизованного и нейтрализованного отхода полупроводникового производства.	1:1			0,0240
2	То же	17,5:1			0,0210
3	-"	35:1			0,0237
4	-"	0,5:1			0,290
5	-"	39:1			0,360
6	Осадки Центральных очистных сооружений хлорной металлургии титана, магния, кремния и германия.		1,16	11,5	0,466