



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **24850** (13) **U**
(51) МПК (2006)
C03C 11/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**видається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОРИСТИХ СКЛОМАТЕРІАЛІВ З ЕЛЕКТРОПІЧНИХ ШЛАКІВ ФЕРОНІКЕЛЕВОГО ВИРОБНИЦТВА**

1

2

(21) u200705077

(22) 08.05.2007

(24) 10.07.2007

(46) 10.07.2007, Бюл. № 10, 2007 р.

(72) Волошин Валерій Миколайович

(73) Волошин Валерій Миколайович

(57) 1. Спосіб одержання пористих скломатеріалів, який включає плавлення у відновлювальному середовищі шихти, що містить шлаки металургійного виробництва, в яку перед плавленням уведений вуглець, а співвідношення SiO_2/CaO доведено до певного значення, і наступний відлив металеві частини розплаву в виливниці й охолодження силікатної частини розплаву в режимі термоудару шляхом відливу у воду, який **відрізняється** тим, що як сировину використовують електропічні шлаки феронікелевого виробництва, при цьому вуглець вводять в шихту в кількості 4-5мас.%, а співвідношення SiO_2/CaO у шихті доводять до 1,8-1,9.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовують магнезійні шлаки феронікелевого виробництва, що мають такий склад, мас. %:

Ni заг.	0,1-0,3
Cr_2O_3	1,3-2,9
SiO_2	48,0-55,0
CaO	2,0-4,0
MgO	24,0-28,0
Fe заг.	5,0-7,5

Mo	0,01
Ti	0,01
Mn	0,05
Al_2O_3	4,0-6,0
CuO	0,03-0,06
Co заг.	0,01-0,04.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовують силікатні шлаки феронікелевого виробництва, що мають такий склад, мас. %.

Ni заг.	0,1-0,3
Cr_2O_3	1,3-2,9
SiO_2	48,0-55,0
CaO	18,0-24,0
MgO	3,0-6,0
Fe заг.	7,0-9,5
Mo	0,02
Ti	0,07
Mn	0,1-0,2
Al_2O_3	4,0-6,0
CuO	0,03-0,06
Co заг.	0,01-0,04.

4. Спосіб за одним з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що використовують тверді шлаки феронікелевого виробництва.

5. Спосіб за одним з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що використовують рідкі шлаки феронікелевого виробництва.

Корисна модель відноситься до способу одержання будівельних матеріалів для їхнього використання у виробництві легких бетонів, теплоізоляційних матеріалів, теплоізоляційних шарклуп і сегментів, а також як фільтруючий матеріал для поглинання хімічно активних газів: галогенів і газів на основі сірки й миш'яку.

У [патенті РФ №2192397] описаний спосіб одержання пористих скломатеріалів зі шлаків цинкового виробництва шляхом плавлення у відновлювальному середовищі шихти, що включає MnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O , TiO_2 , у якій перед плавленням вміст вуглецю доведений до 3мас. %, а співвідношення SiO_2/CaO

до 0,9. Силікатну частину розплаву охолоджують у режимі термоудару відливом у воду.

З [патенту РФ №2114797] відомий спосіб одержання пористих скломатеріалів з насипною щільністю $100-300\text{кг/м}^3$ зі шлаків металургійного виробництва шляхом плавлення у відновлювальному середовищі шихти, що включає MnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O , TiO_2 , у якій перед плавленням вміст вуглецю доведений до 3-8мас.%. Силікатну частину розплаву охолоджують у режимі термоудару, у водяному розчині солей цинку з концентрацією 0,2-0,5г/л.

У [патенті РФ №2132306] розкритий спосіб одержання пористих скломатеріалів з насипною

(13) **U**(11) **24850**(19) **UA**

щільністю 45-100кг/м³ з мартенівських шлаків, що включає плавлення у відновлювальному середовищі шихти, що містить сировину, що включає SiO₂, CaO, Al₂O₃, MnO, MgO, FeO, Fe₂O₃, P₂O₅, Na₂O, K₂O, TiO₂, SO₃, у яку перед плавленням уведено вуглець у кількості до 3мас. %, а співвідношення SiO₂/CaO доведено до 1-2, і наступний відлив металеві частини розплаву в виливницю й охолодження силікатної частини розплаву в режимі термоудару шляхом відливу у воду.

У кожному із цих способів як сировина використовуються шлаки певного виду виробництва, зокрема у двох останніх способах використовуються шлаки металургійних виробництв.

В основу корисної моделі поставлене завдання розширення сировинної бази для одержання пористих скломатеріалів і створення технологій утилізації промислових відходів.

У способі одержання пористих скломатеріалів, що включає плавлення у відновлювальному середовищі шихти, що містить сировину, яка включає шлаки металургійного виробництва і в яку перед плавленням уведено вуглець, а співвідношення Si₂O/CaO доведено до певного значення, і наступний відлив металеві частини розплаву у виливницю й охолодження силікатної частини розплаву в режимі термоудару шляхом відливу у воду, поставлене завдання вирішене тим, що як сировину використовують електропічні шлаки феронікелевого виробництва, при цьому вуглець вводять у шихту в кількості 4-5мас. %, а співвідношення Si₂O/CaO у шихті доводять до 1,8-1,9.

Вміст вуглецю в шихті менший ніж 4мас. % не забезпечує повного відновлення металів. При плавленні шихти зі вмістом вуглецю більше 5мас. % порушуються термодинамічні характеристики відновлення групи важких і тугоплавких металів - хрому, молібдену й титану, які впливають, при високому вмісті їхніх окислів у розплаві, на формування пористого скломатеріалу, а також сприяють відновленню кремнію.

Якщо масове співвідношення SiO₂/CaO буде менше 1,8, відновлення окислів важких і тугоплавких металів буде утруднене й вони залишаться в шлаковій фазі, внаслідок чого утворення пористого скломатеріалу не відбудеться. При масовому співвідношенні SiO₂/CaO більше ніж 1,9 розплав перейде в більше тугоплавку фазу, що значно знижить якість відновлення металів, збільшиться в'язкість розплаву, що утруднить його добування із плавильного агрегату.

Залежно від використовуваної руди електропічні шлаки феронікелевого виробництва можуть бути магnezіальними або силікатними. Магnezіальні шлаки утворюються при використанні руди, наприклад, увезеної з Нової Каледонії, силікатні - при використанні руди, що добувається, наприклад, у Побужському родовищі (Кіровоградська обл.).

Магnezіальні шлаки мають такий склад, мас. %:

Ni заг.	0,1-0,3
Cr ₂ O ₃	1,3-2,9
SiO ₂	48,0-55,0
CaO	2,0-4,0

MgO	24,0-28,0
Fe заг.	5,0-7,5
Mo	0,01
Ti	0,01
Mn	0,05
Al ₂ O ₃	4,0-6,0
CuO	0,03-0,06
Co заг.	0,01-0,04
Силікатні шлаки мають такий склад, мас. %:	
Ni заг.	0,1-0,3
Cr ₂ O ₃	1,3-2,9
SiO ₂	48,0-55,0
CaO	18,0-24,0
MgO	3,0-6,0
Fe заг.	7,0-9,5
Mo	0,02
Ti	0,07
Mn	0,1-0,2
Al ₂ O ₃	4,0-6,0
CuO	0,03-0,06
Co заг.	0,01-0,04

Термодинамічні характеристики поведінки важких металів у розплаві, таких як Ni, Cr, Mo, які присутні в електропічних шлаках феронікелевого виробництва, значно впливають на поведінку в розплаві заліза й кремнію й, відповідно, на утворення пористого скломатеріалу, тому відомі способи, зокрема спосіб за [патентом РФ №2132306], не можуть бути ефективно використані для одержання пористого скломатеріалу з електропічних шлаків феронікелевого виробництва.

Розігрів шихтових матеріалів здійснюють зі швидкістю 18-19°C/хв. до досягнення температури розплаву рівної 1550-1570°C. Така швидкість розігріву шихтових матеріалів обумовлена оптимальною швидкістю твердофазового відновлення окислів заліза й хрому по реакції (Me)+C=[Me]+CO і їхнього плавлення з утворенням твердого розчину, здатного розчиняти в собі важкі й тугоплавкі метали після їхнього відновлення. В інтервалі температур 1570-1590°C відбувається добрий поділ металеві й силікатної частин розплаву, забезпечується утворення необхідної кількості карбідів кремнію й кальцію, що сприяє спінуванню силікатної частини розплаву при його контакті з водою. У цьому ж інтервалі температур відбувається зсув термодинамічної рівноваги в газовій фазі убік утворення окису вуглецю по реакції 2CO₂=2CO+O₂ і спінування силікатної частини розплаву в плавильному агрегаті. Утворення високотемпературної піни й надлишкова концентрація CO у газовій фазі приводить систему до більш глибокого відновлення металів по реакції [MeO]+CO=[Me]+CO₂, більш повного осадження відновлених металів із силікатного розплаву, а також сприяє видаленню розчинених газів з металеві фази.

У процесі відновлювального плавлення відбувається й відновлення сірки (S), яка при контакті з водою утворює сірководень (H₂S), що має неприємний запах. Тому бажано силікатну частину розплаву відливати у воду з концентрацією мідного купоросу (CuSO₄·nH₂O) 0,2-0,5г/літр для його зв'язування в нерозчинні хімічні сполуки й видалення

тим самим неприємного запаху з пористого скло-матеріалу.

Карбіді, що утворюються в процесі плавлення кальцію й кремнію, при контакті з водою утворюють велику кількість газів, які формують пористість скломатеріалу, що забезпечує його одержання з коефіцієнтом теплопровідності 0,03-0,06Вт/мК і насипною щільністю 50-150кг/м³.

Далі наведені приклади здійснення корисної моделі з використанням електропічних силікатних і магнезійних шлаків феронікелевого виробництва. У перших трьох прикладах використовувалися шлаки фракцій 5-10мм.

Приклад 1.

У шихті, що включає силікатні шлаки, довели вміст вуглецю до 4мас. % додаванням відповідної кількості антрациту, а співвідношення SiO₂/CaO до 1,8 додаванням піску й вапняку. Шихту розігрівали зі швидкістю 18°C/хв. до температури 1550°C. По досягненні зазначеної температури розплав витримували протягом 30 хвилин, при якій за рахунок формування карбідів кремнію й кальцію в розплаві відбувається інтенсивне його насичення окисом вуглецю (CO) - піноутворювання, що сприяє більш глибокому відновленню металів, а також якісному їхньому осадженню на подину плавильного агрегату. Після закінчення зазначеного часу силікатну частину розплаву відлили у воду з концентрацією мідного купоросу 0,3г/літр. При цьому відбулося миттєве спінювання маси. Металеву частину розплаву відлили в виливницю. Отриманий пористий скломатеріал мав усереднений коефіцієнт теплопровідності 0,036Вт/мК, насипну щільність 90кг/м³ і такий хімічний склад, мас. %: Ni-0,014, Fe-1,0, Co-0,006, Cr₂O₃-0,62, SiO₂-48,0, Ca-27,6, Mg-19,0, Al₂O₃-2,5. Хімічний склад металевої фази був таким, мас. %: Ni-1,56, Cu-0,48, Cr-4,35, Co-0,4, Si-10,6, C-1,43, S-0,016, P-0,087, Mo-0,21, Mn-0,58, Ti-0,015, Fe-80,1. Вихід металу склав 8,92% від вихідного вмісту в шлаку.

Приклад 2.

Відрізняється від приклада 1 тим, що використовували магнезійну сировину. Вміст вуглецю довели до 5мас. % додаванням відповідної кількості антрациту, а співвідношення SiO₂/CaO до 1,9 додаванням піску й вапняку. Шихту розігрівали зі швидкістю 19°C/хв. до температури 1590°C. По досягненні зазначеної температури розплав витримували протягом 30 хвилин. Після спінювання силікатний розплав відлили у воду, як і в прикладі 1, а металеву частину в виливницю. Отриманий пористий скломатеріал мав усереднений коефіцієнт теплопровідності 0,030Вт/мК, насипну щільність 70кг/м³ і такий хімічний склад, мас. %: Ni-0,03, Fe-0,58, Co-0,089, Cr₂O₃-0,56, SiO₂-48,7, CaO-27,2, MgO-19,7, Al₂O₃-2,3. Хімічний склад металевої фази був наступним: Ni-1,05, Cu-0,28, Cr-5,46, Co-0,06, Si-16,5, C-1,18, S-0,005, P-0,092, Mo-0,019, Mn-1,18, Ti-0,078, Fe-74,5. Вихід металу склав 11,08% від вихідного вмісту в шлаку.

Приклад 3.

Відрізняється від прикладів 1 і 2 тим, що використовувався метод накопичувальної плавки, тобто металева частина розплаву не відливалася в виливницю протягом 3 плавок. Використовували

магнезійні шлаки одного складу й кількості. У шихту вводили вуглець до 5мас. %, а співвідношення SiO₂/CaO доводили до 1,9 додаванням піску й вапняку. Шихту розігрівали зі швидкістю 19°C/хв. до досягнення температури розплаву 1570°C. По досягненні зазначеної температури розплав витримували протягом 30 хвилин, після чого силікатну частину розплаву зливали як у прикладі 1. Робили нову порцію шихти, завантажували її в плавильний агрегат і плавили за зазначеними вище параметрами. Усього було зроблено три завалки шихти. По закінченні третьої плавки й відливу силікатної частини розплаву металеву частину розлили в виливницю. Отриманий скломатеріал мав усереднений коефіцієнт теплопровідності 0,032Вт/мК, насипну щільність 75кг/м³ і наступний хімічний склад, мас. %: Ni-0,011, Fe-1,40, Cr₂O₃-0,67, SiO₂-48,1, CaO-26,1, MgO-17,7, Al₂O₃-2,3. Хімічний склад металевої фази був наступним: Ni-3,45, Cu-0,18, Cr-15,46, Co-0,16, Si-10,5, C-1,18, S-0,004, P-0,082, Mo-0,17, Mn-3,12, Ti-0,21, Fe-65,48. Вихід металу склав 10,02% від вихідного вмісту в шлаку.

Приклад 4.

Відрізняється від прикладів 1, 2 і 3 тим, що використовувалися розплавлені магнезійні шлаки з вихідною температурою 1480°C. У попередньо розігріту до температури 550-650°C шихту, що складається з вуглецю, піску й вапняку (розігрів обумовлений видаленням вологи), вливали розплавлені магнезійні шлаки. Загальний склад шихти відповідав складу за прикладом 2: вуглець-5мас. %, співвідношення SiO₂/CaO-1,9. Плавлення проводили протягом 30 хвилин до досягнення температури розплаву 1570°C і повного розплавлення всіх компонентів шихти. При цій температурі витримували розплав ще 30 хвилин, протягом якого за рахунок утворення карбідів кальцію й кремнію, а також розчиненого в розплаві окису вуглецю (C) відбувалося піноутворення, що сприяє інтенсивному відновленню металів. Після закінчення зазначеного часу силікатну частину розплаву відлили у воду з концентрацією мідного купоросу 0,3г/літр, а металеву частину в виливницю. Отриманий пористий скломатеріал мав усереднений коефіцієнт теплопровідності 0,031Вт/мК, насипну щільність 85кг/м³ і такий хімічний склад, мас. %: Ni-0,019, Fe-0,67, Co-0,069, Cr₂O₃-0,46, SiO₂-48,5, CaO-27,9, MgO-19,4, Al₂O₃-2,3. Хімічний склад металевої фази був таким: Ni-1,09, Cu-0,24, Cr-5,46, Co-0,04, Si-11,5, C-1,01, S-0,008, P-0,076, Mo-0,029, Mn-1,78, Ti-0,073, Fe-78,4. Вихід металу склав 11,16% від вихідного вмісту в шлаку.

Спосіб відповідно до корисної моделі одночасно з розширенням сировинної бази для одержання пористих скломатеріалів вирішує завдання утилізації промислових відходів феронікелевого виробництва. Так, наприклад, тільки в результаті діяльності Побужського нікелевого комбінату в рік накопичується близько 800 тисяч тон електропічних шлаків.

