



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **38809** (13) **U**  
(51) МПК  
**C22B 1/243 (2008.01)**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ**ОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**видається під  
відповідальність  
власника  
патенту**(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВАПНЯНОГО В'ЯЖУЧОГО**

1

2

(21) u200806194

(22) 12.05.2008

(24) 26.01.2009

(46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 р.

(72) ОЖОГІН ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ,  
UA, ТОМАШ ОЛЕКСАНДР АНАТОЛІОВИЧ, UA,  
ЛЕВЧЕНКО ВАЛЕРІЙ ІВАНОВИЧ, UA, ПЕФТІЄВ  
ЄВГЕН ІГОРОВИЧ, UA, ЛОЗОВИЙ ВАЛЕРІЙ ПАН-  
ТЕЛЕЙМОНОВИЧ, UA, ГАЛУШКА ОЛЕКСАНДР  
АНДРІЙОВИЧ, UA, ГАВРИЛОВА ОЛЬГА МИКОЛА-  
ЇВНА, UA, ЧЕРНОВА СВІТЛАНА ГЕННАДІЇВНА, UA(73) ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ, UA(57) 1. Спосіб виготовлення вапняного в'язучого  
шляхом гасіння вапновмісного матеріалу, який  
**відрізняється** тим, що як вапновмісний матеріал  
використовують свіжеуловлений пил газоочищен-  
ня вапняних печей, який гасять водою протягом  
3,5 доби, а витримку після гасіння проводять про-  
тягом 1-1,5 доби.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що у  
використовувану для гасіння воду додають бішо-  
фіт у кількості 0,3-0,5 % (у сухій масі).

Корисна модель відноситься до чорної металургії і може бути застосована для одержання сполучного, використовуваного при обгрудкуванні здрібнених металургійних матеріалів, а також при виробництві розчинів для будівельних робіт.

Відомий спосіб одержання вапняно-кремнеземистого в'язучого типу портландцементу, що полягає в змішуванні, спільному помелі компонентів, їхньому затворенню перед використанням і витримці протягом 0,5 год. для гідратації вапна. Як вапняний компонент використовують вапно, а в якості кремнеземистого - пуццолан, що є матеріалом вулканічного походження. Він містить кремнезем підвищеної активності, що утворює з вапном міцні силікати кальцію [1, с 423].

Недоліком відомого способу є необхідність використання імпортного пуццолана, а також витратного спільного помелу компонентів. Наявність активного пуццолана приводить до необхідності використовувати таке в'язке протягом 1-3 діб. після його затворення. Зміст значної кількості кремнезему не дозволяє використовувати даний матеріал у чорній металургії. До того ж температурна обробка при 400-500°C і вище руйнує гідрати силікатів кальцію і зв'язка втрачає міцність [2, с 17].

Відомий спосіб готування вапняно-глиноземистого сполучного шляхом змішування дрібного вапна і здрібненого глиноземистого компонента (відпрацьований синтетичний шлак, шлак виробництва вторинного алюмінію, факринт, бок-

сит і т.п.) в обраних пропорціях і гасінні суміші водою [3].

Незважаючи на простоту виготовлення такого сполучного і його задовільну міцність, спосіб не дозволяє вирішити задачу, що постає перед корисною моделлю, тому що вимагає використання глиноземистих компонентів, нерідко дефіцитних або дорогих, а іноді і небажаних при плавлі сировини з підвищеним змістом глиноземистих компонентів. До того ж деякі види глиноземистих компонентів можуть містити підвищену кількість лугов або сірки, що є шкідливими компонентами металургійної сировини.

Найбільш близьким до корисної моделі відомим способом, прототипом, є спосіб готування вапняного в'язучого шляхом гасіння вапна водою. Кількість води, яка необхідна для одержання в'язучого заданої вологості, визначають з обліком того, що вода витрачається на реакцію гідратації (24,3% від маси вапна), випар, і доведення в'язучих до оптимальної вологості, що знижує пиління або налипання на устаткування [4, с 122-127].

Незважаючи на простоту виготовлення такого в'язучого і його високі міцнісні характеристики, спосіб не дозволяє цілком вирішити задачу, що постає перед винаходом, тому що вимагає використання дорогого вапна і не передбачає утилізації вапняних відходів.

В основу корисної моделі поставлена задача створення такого способу виготовлення вапняного в'язучого, котрий був би простим і дешевим, до-

(13) **U**  
(11) **38809**  
(19) **UA**

зволяв використовувати недорогі матеріали і відходи, а також не вимагав використання значних кількостей дорогих компонентів або небажаних для металургії речовин, у т.ч. сірки або диоксиду кремнію, при цьому в'яжуче мало би достатню міцність, а термін збереження, протягом якого воно не втрачало би своїх в'яжучих характеристик, повинний скласти 3 доби і більш.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виготовлення вапняного в'яжучого шляхом гасіння вапномісткого матеріалу відповідно до корисної моделі в якості вапномісткого матеріалу використовують свіже уловлений пил газоочисток вапняних печей, який гасять водою протягом 3,5 доби, а витримку після гасіння проводять протягом 1-1,5 доби. При цьому у використувану для гасіння воду додають бішофіт у кількості 0,3-0,5% (у сухій масі).

Вибір вапняного пилу газоочисток печей випалу вапна в якості головного компоненту в'яжучого викликаний тим, що цей матеріал є досить розповсюдженим, дешевим і погано використовуваним видом відходів. Пил повинний бути свіже уловленим, тому що при тривалому збереженні він активно поглинає вологу з повітря і карбонізується вуглекислим газом, що утримується в атмосфері, утрачаючи при цьому в'яжучі властивості.

Фізичні властивості і хімічний склад вапняного пилу не мають строго постійних значень, оскільки визначаються якістю вихідної сировини, і особливостями технології випалу, однак у цілому він має ряд особливостей, до числа яких відносяться наступні.

Так, вапняний пил містить підвищену кількість диоксиду кремнію (до 5%, зміст у вапні 1,5%), що утворює з вапном міцні силікати кальцію типу  $\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$ , а також активне вапно і частково обпалений вапняк у масовому співвідношенні 1 : (1 ...2), тобто у випадку використання даного матеріалу в якості будівельного розчину не вимагає вапнякового наповнювача. По фракційному складі вапняний пил на 98% складається з фракції менш 0,5мм, а тому не вимагає доздрібнення.

Вапняний пил утворюється при руйнуванні обпалюемого в печах вапняку і дуже швидко виноситься з печі потоком газів, а тому частина його часток не встигає цілком обпалитись. Пил складається з часток декількох типів. Частки першого типу являють собою цілком обпалене вапно. Другий тип часток має двочасткову структуру, поверхневий шар яких є обпаленим вапном, а внутрішній - частково обпалений вапняк. Третій тип являє собою тришарові частки, поверхневий шар яких складається з активного вапна, у центрі частки знаходиться вихідний вапняк, між якими розташований перехідний шар частково обпаленого вапняку. Частки четвертого типу являють собою вихідний вапняк, однак їхня кількість у пилу незначна або навіть відсутня, оскільки більшість часток перед їхнім виносом усе-таки встигають піддатися високотемпературному впливові.

Пористі частки першого типу гасяться протягом 5-10хв. Частки другого і третього типу, менш пористі і більш щільні, чим частки першого типу, гасяться більш тривалий час - до декількох діб, у міру проникнення води усередину частки. Якщо

використовувати такий матеріал до повного завершення його гасіння, то після схоплювання такої суміші буде мати місце продовження гідратації, що супроводжується збільшенням обсягу, спуханням і руйнуванням брикетів.

Однак надмірна тривалість гасіння вапняного пилу приводить до його необоротних змін унаслідок передчасної карбонізації і тим самим до зниження міцності при його використанні в якості зв'язуючого.

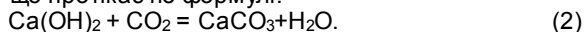
Необхідність визначення оптимальних умов гасіння вапняного пилу випливає з наступного.

Гідратація вапна здійснюється по відомій реакції:



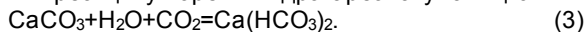
Тривалість гасіння вапняних матеріалів по цій реакції залежить від розміру кусків і якості випалу вапна. Так, вапно, обпалене при високій температурі, погано гаситься. Тривалість такого гасіння в залежності від умов його проведення може скласти від 5-10хв. до декількох діб.

Якщо процес гасіння здійснюється на відкритому повітрі, що звичайно і робиться у виробничих умовах, безпосередньо після утворення гашеного вапна в ньому починає здійснюватися реакція утворення вторинного вапняку  $\text{CaCO}_3$  шляхом активного поглинання вуглекислого газу з повітря, що протікає по формулі:



Цей процес супроводжується падінням міцності в'яжучого, тому що аутогезійні властивості вапняку істотно нижче гашеного вапна.

Крім цієї реакції при надлишку  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  може йти реакція утворення гідрокарбонату кальцію:



Однак гідрокарбонат кальцію утворюється в незначних кількостях, є неміцною речовиною і розпадається, тому не робить істотного впливу на міцність в'язкого [6, с 440].

Основний ефект первинного зміцнення створює портландит, який добре скріплює частки, що утворюється при кристалізації свіжегашеного вапна  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , що знаходиться в аморфному стані [2, с 15]. Дослідження показують, що основний внесок у процеси первинного зміцнення гашеного вапна вносить кристалізація портландиту, яка відбувається при зниженні вологості протягом 1-4 діб після гасіння. Зміцнення карбонізацією здійснюється з моменту гасіння і триває досить довго. Установлено, що при витримці брикетів до 30 діб і більш, міцність їх безупинно зростає.

Таким чином, процес зміцнення в'яжучого в основному визначається результатом трьох реакцій, що протікають одночасно: гідратації (тобто гасіння) вапна, карбонізації гашеного вапна і кристалізації портландиту і змінюється з часом.

У процесі тривалого гасіння і витримки вапняного пилу це виражається таким чином, що деяка частина пилу ще продовжує гаситися, інша - не тільки встигла погаситися, але і змогла кристалізуватися у виді портландиту, а третя - частково піддалася карбонізації. Тобто при тривалому гасінні у вапняному пилу продукти гасіння знаходяться у виді аморфного вапна, кристалічного портландиту і вторинного вапняку, що утворився в результаті карбонізації. Таке в'яжуче буде мати максимальну

міцність тільки протягом визначеного періоду часу, у якому гнітюча частина вапна вже погашена, а друга і третя реакції ще не одержали широкого поширення.

Для різної по якості сировини з різними добавками матеріалів, що активізують процеси, плин окремих реакцій може бути зрушений в часі в ту або іншу сторону. Виявлення й облік цих закономірностей дозволить підвищити ефективність виробництва, що використовує процеси зміцнення.

Необхідність використання для цих цілей бішофіту  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з'ясовується наступним. Раніше встановлено [5, с 58], що скороченню тривалості гідратації вапна і його гасінню сприяє додавання в розчин невеликих кількостей хлору і  $\text{CaCl}_2$ . Це з'ясовується утворенням різних з'єднань, більш розчинних, чим  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Зняття пересичень  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  навколо зерен  $\text{CaO}$  сприяє повноті і росту швидкості гідратації вапна. Властивостями створення активних іонів, що забезпечують більш швидке протікання гасіння вапномістних матеріалів, можуть володіти й інші електроліти, у т.ч. луги, кислоти або солі, зокрема,  $\text{NaCl}$ .

Однак кислоти і солі не завжди вносять корисні компоненти, а луги діють практично так само, як і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При цьому  $\text{CaCl}_2$  дорогий, а  $\text{NaCl}$  уводить лужний метал, що негативно позначається на стійкості футерівки металургійних агрегатів. Цим цілям найбільше відповідає бішофіт. Він не є дефіцитним матеріалом, має помірну вартість, а його компонент магній є гарним флюсуючим.

Як матеріал, альтернативний бішофіту, найбільше підходить соляна кислота  $\text{HCl}$ . При її реакції із  $\text{CaO}$  або  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  утворюється  $\text{CaCl}_2$ , а в розчині з'являються іони  $\text{Cl}^-$ , необхідні для скорочення часу гідратації вапна. По розрахунках кількість соляної кислоти (у перерахуванні на 100%-ну  $\text{HCl}$ ), еквівалентної по змісту хлору бішофіту, потрібно на 25% менше.

Крім того, у масиві гашеного вапняного пилу за участю хлористих солей кальцію і магнію після сушіння можуть з'являтися механічно міцні комплексні з'єднання, що утворюються в розчині по типу реакцій, які проходять з утворенням магнезійного цементу [6, с 613].

Вапняний пил має знижену реакційну здатність, тому незначні добавки соляної кислоти у воду для гасіння вапна не приводять до бурхливого плинну реакції гідратації. Досліди показують, що реакція гасіння вапняного пилу підкисленою водою протікає з тією же активністю, як і гасіння вапна звичайною водою.

При визначенні оптимального рівня обраних ознак і кількості компонентів брали до уваги те, що таке в'язуче повинне мати міцність, що складає не менш 80-90% міцності в'язучого, яке отримано по способу, зазначеному в прототипі, тобто 21-23,5 МПа при міцності прототипу 26 МПа.

Для одержання промислових брикетів на запропонованому в'язучому, що мають еквівалентну міцність, кількість в'язучого повинна бути збільшена в 1,24-1,16 рази (тобто 26:21; 26:23,5) у порівнянні з прототипом, що припустимо при використанні відходів.

Для підтвердження істотності обраних ознак виконане дослідження їхнього впливу на технічний

результат. Іспит вапняного в'язучого, яке виготовлено по запропонованому способу, на придатність його використання в якості зв'язуючого проводили в лабораторних умовах при техніко-економічних характеристиках, близьким до умов промислового виробництва.

Для цього виготовляли вапняне в'язуче шляхом гасіння свіжого вапняного пилу звичайною водою і водою з добавками бішофіту. У якості альтернативного в'язучого прийняте гашене вапно, яке одержане по способу прототипу.

Пресування в'язучих у брикети циліндричної форми діаметром 30 мм і висотою 18 мм вели під тиском 50 МПа, що є достатнім для одержання міцних промислових брикетів. Сушку брикетів здійснювали протягом 0,5 год. при температурі 250-300°C, що забезпечує якісний спосіб зміцнення. Більш інтенсивне сушіння може привести до розтріскування брикетів.

Придатність зразків визначали іспитом на міцність шляхом їхнього роздавлювання на іспитовій машині типу EU-40 з погіршенням виміру 1%.

Отримані результати представлені на Фіг. При цьому лінія — — — представляє рівень мінімальної заданої міцності для зв'язуючих на основі вапняного пилу; лінія — ◊ — представляє залежність міцності гашеного вапна від тривалості гасіння і витримки; — □ — те ж, для вапняного пилу, гашеною звичайною водою; — x — те ж, для вапняного пилу, гашеною водою з добавкою бішофіту в кількості 0,2% (у сухій масі); — σ — те ж, у кількості 0,3%; — v — те ж, у кількості 0,5%; — + — те ж, у кількості 0,6%.

Як впливає з приведених на Фіг. даних, достатня міцність зразків брикетів з гашеного вапняного пилу досягається через 3,5-4 діб. При цьому брикети при нагріванні до температури понад 100°C або тривалому вилежуванні не збільшуються в обсязі, не ступають і не руйнуються, а їхня міцність досягає заданої величини 21 МПа, що дозволяє говорити про завершення реакцій гасіння і можливості використання такого сполучного.

Однак міцність брикетів, виготовлених з матеріалу, витриманого ще протягом 1-1,5 діб, виявляється істотно вище і складає 21,3-24 МПа, наближаючи до міцності вапна, що складає 26 МПа. При цьому максимальну міцність здобувають зразки з матеріалу, гашеного і витриманого 4,5-5 діб.

При подальшій витримці матеріалу відбувається зниження міцності брикетів, яке викликане кристалізацією портландита і карбонізацією вапняного компонента, причому через 7-8 діб міцність брикетів стає нижче заданого рівня 21 МПа. Тому термін збереження такого матеріалу в залежності від добавок бішофіту не може перевищувати 3-4,5 діб.

Вибір оптимальної тривалості гасіння і витримки вапняного пилу представлений у таблиці 1.

Для визначення впливу бішофіту на тривалість гасіння і витримки, а також терміну використання і міцність вапняного сполучних у воду, яка використовується для гасіння, уводили бішофіт у різних кількостях, див. Фіг.

Вибір оптимальної тривалості гасіння і витримки матеріалу, а також терміну його придатності при добавках бішофіту представлений у табл. 2.

З таблиці 2 випливає, що добавки бішофіту в кількості менш 0,3% не забезпечують гашеному вапняного пилу заданих характеристик. При добавках бішофіту в кількості більш 0,5% термін прида-

тності матеріалу і міцність брикетів практично не збільшується. При цьому витрати на бішофіт настільки зростають, що приводять до невиправданого збільшення витрат на виготовлення в'язучих.

Таблиця 1

Вплив тривалості гасіння і витримки на міцність брикетів

Тривалість гасіння і витримки матеріалу, діб		
менш 3,5	від 3,5 до 5	більш 5
Брикет при нагріванні до температури понад 100°C, або тривалому вилежуванні збільшуються в обсязі, спухають і руйнуються. Міцність брикетів на роздавлювання незадовільна і складає менш 21МПа при заданій 21МПа і більш. Висновок. Ціль корисної моделі не досягається.	Брикет при нагріванні понад 100°C або тривалому вилежуванні в обсязі не збільшуються і не руйнуються. Міцність брикетів відповідає пропонованим до них вимогам і складає 21-24МПа при заданій 21МПа і більш. Висновок. Ціль корисної моделі досягнута.	Брикет при нагріванні понад 100°C або тривалому вилежуванні не руйнуються. При цьому міцність брикетів на роздавлювання зменшується таким чином, що після 7,5-8 діб вона складає менш 21МПа при заданій 21МПа. Висновок. Ціль корисної моделі не досягається.

Таблиця 2

Вплив добавок бішофіту на тривалість гасіння і витримки матеріалу, термін його придатності і міцність брикетів

Кількість добавок бішофіту, %		
менш 0,3	0,3-0,5	більш 0,5
Тривалість гасіння і витримки матеріалу складає 3,7-4 діб. Міцність брикетів недостатня і складає 19,3-20,9МПа, що нижче заданого рівня 21МПа. Термін придатності матеріалу складає 3-3,5 діб. Висновок. Ціль корисної моделі не досягається.	Тривалість гасіння і витримки матеріалу складає 3,5 діб. Міцність брикетів перевищує задану 21МПа і складає 21-24МПа при міцності вапна 26МПа. Термін придатності матеріалу складає 4-4,5 діб при заданих 3 діб. Висновок. Ціль корисної моделі досягнута.	Тривалість гасіння і витримки матеріалу складає менш 3,5 діб. Міцність брикетів зростає незначно і доходить до 24,4МПа, при цьому витрати на бішофіт стають високими і не окупаються поліпшенням інших показників. Термін придатності матеріалу складає 4,5-5 діб. Висновок. Ціль корисної моделі не досягається.

Таким чином, тривалість гасіння 3,5 діб, витримки 1-1,5 діб і добавка бішофіту в кількості 0,3-0,5% (у сухій масі) дозволяє цілком вирішити задачу, поставлену перед корисною моделлю. Затверділий матеріал у цих умовах має міцність і термін придатності 4,3-4,5 діб, що задовольняють поставленим вимогам.

Виходячи з результатів проведених досліджень, спосіб виготовлення в'язучого здійснюють у такий спосіб.

Свіжеуловлений пил газоочисток вапняних печей гасять протягом 3,5 діб надлишком водного розчину бішофіту в кількості 0,3-0,5% (у сухій масі) в ємностях або в спеціальних змішувачах, витримують 1-1,5 доби і використовують протягом наступних 3-х діб. Надлишок вологи беруть таким, щоб кінцева вологість забезпечувала в'язучому гарну змішуваність з іншими матеріалами.

Очікувана економія Е при брикетуванні сировини від заміни 1т гашеного вапна в'язучим, яке виготовлено по запропонованому способу, складе:

$$E = 320,0 : 132 + 35,0 - \frac{15,0}{12,0} \cdot (25,0 : 113 + 95,0) - 5,0 = 126 \text{ грн}$$

де 320,0 - витрати на придбання 1т вапна, грн./т;

1,32 - вихід в'язучого з 1т вапна, д. од.;

35,0 - вартість виготовлення 1т в'язучого з вапняного пилу, грн./т;

15,0 - витрата вапняного в'язучого на обгрудкування сировини, %;

12,0 - витрата гашеного вапна на обгрудкування сировини, %;

25,0 - вартість 1т вапняного пилу з доставкою, грн./т;

1,13 - вихід в'язучого з 1т вапняного пилу, д. од.;

95,0 - вартість виготовлення 1т в'язучого з вапняного пилу, включаючи витрати на бішофіт, грн/т.

5,0 - додаткові витрати у виробництво обгрудкованої сировини через збільшеної витрати в'язучого з вапняного пилу, грн/т.

Перелік посилань.

1. Политехнический словарь. / Гл. ред. акад. А.Ю. Ишлинский. - 2-е изд. - М.: Советская энциклопедия, 1980. - 656с.

2. Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов. 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Metallurgiya, 1984. - 256с.

3. Патент 81205 Україна, МПК 7 C04B7/153, 1/242. Зв'язуюче. / В.В. Ожогін, О.А. Томаш, А.В. Остроушко й ін.; Опубл. 10.12.2007, Бюл. №20.

4. Лурье Л.А. Брикетирование в чёрной и цветной металлургии. - М.: Металлургиздат, 1963. - 324с.

5. Равич Б.М. Брикетирование в цветной и чёрной металлургии. - М: Металлургия, 1975. - 232с.

6. Глинка Н.А. Общая химия. - Л.: Химия, 1980. - 720с.

