



УКРАЇНА

(19) UA (11) 62279 (13) A

(51) 7 C04B7/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДОБАВКИ ДО ЦЕМЕНТУ

1

2

(21) 2003021588

(22) 24 02 2003

(24) 15 12 2003

(46) 15 12 2003, Бюл. № 12, 2003 р

(72) Заречений Володимир Григорович, Воробйова Інна Павлівна, Карпенко Тетяна Валентинівна, Вакал Сергій Васильович, Сидоренко Розалія Йосипівна, Прохоренко Володимир Трохимович, Сидоренко Валентин Дмитрович, Пархоменко Віктор Іванович

(73) СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ І ПІГМЕНТІВ

(57) 1 Спосіб одержання добавки до цементу, що включає змішання сировини, що містить глинозем, із сульфатувальним компонентом, грануляцію і термообробку, який відрізняється тим, що як сульфатувальний компонент використовують кислі

соли сульфатів заліза при співвідношенні твердої фази від 1:4 до 1:6 і попередньо перед грануляцією суміш витримують при її періодичному перемішуванні протягом 1-5 діб, при цьому грануляцію суміші, що утворилася, здійснюють при вологості 9-14 % H_2O з наступною термообробкою продукту при 130-150°C

2 Спосіб одержання добавки до цементу по п. 1, який відрізняється тим, що як кислі соли сульфатів заліза використовують відходи виробництва пігментного двоокису титану, зокрема одноводний і семиводний сульфати заліза, взяті у співвідношенні від 1:1 до 2:1

3 Спосіб одержання добавки до цементу по п. 1, який відрізняється тим, що як матеріал, що містить глинозем, використовують відходи цементно-шиферних заводів, зокрема шамотно-каоліновий пил

Винахід відноситься до виробництва в'язких матеріалів, зокрема, добавок до цементу, які поліпшують його будівельно-технічні властивості

Існує спосіб одержання добавок до цементу, який полягає в сульфатуванні сировини, що містить глинозем, киплячою концентрованою сірчаною кислотою (див. Авторське посвідчення СРСР № 560852, М. кл. C04 B 7/54, 1977 р.)

Недоліком цього способу є велика витрата дуже дефіцитної сірчаної кислоти, а також наявність у добавці домішки вільною сірчаною кислотою, що істотно погіршує умови роботи устаткування й обслуговуючого персоналу при введенні добавки в цемент. Крім того, значні витрати енергії потрібні на згущення сульфатної маси, що утворюється в наслідок сульфатування.

Найбільш близьким до пропонованого винаходу по технічній сутності і результату є спосіб одержання добавки до цементу, при якому до суспен-

зії, яка отримана шляхом змішання сировини, що містить глинозем, і сульфатуючого компоненту у вигляді концентрованої сірчаної кислоти додатково додають суміш сировини, що містить глинозем, з водою, гранулюють при 120-130°C та термообробляють готовий продукт при 500-800°C (див. Авторське посвідчення СРСР № 882962, М. кл. C04 B 7/54, 1981 р.)

Недоліком даного способу залишається велика витрата дефіцитної сірчаної кислоти, а також невисока міцність цементу, високі енерговитрати процесу одержання добавки до цементу. Крім того, одержувана добавка містить мінімальну кількість Fe (II) 0,5-1,5 %, що не забезпечує процеси відновлення Cr (VI) у Cr (III) у цементі. Відповідно до міжнародних вимог (розпорядження TRGS) вміст Cr (VI) у цементі не повинен перевищувати величини 2 мг/кг.

(13) A

(11) 62279

(19) UA

В основу винаходу поставлена задача удосконалення процесу одержання активної добавки до цементу шляхом заміни міцної сірчаної кислоти на сульфати заліза — відходи виробництва пігментного двоокису титану і використання в якості матеріалу, що містить глинозем, шамотно-каолінового пилу - відходу цементно-шиферних заводів. Це дозволить поліпшити умови роботи устаткування й обслуговуючого персоналу, скоротити витрати природного газу, а також забезпечити мінімальний вміст Cr (VI) у цементі при введенні добавки в цемент на стадії помолу, підвищуючи таким чином його міцність.

При цьому утилізація відходів підприємств по випуску пігментного двоокису титану - кислих сульфатів заліза і цементно-шиферних підприємств — шамотно-каолінового пилу дозволить поліпшити екологічний стан навколишнього середовища і знизити собівартість виробництва активної добавки.

Поставлена задача досягається тим, що в способі одержання добавки до цементу, який включає змішання сировини, що містить глинозем, із сульфатуючим компонентом, грануляцію і термообробку, відповідно до винаходу, у якості сульфатуючого компонента використовують кислі солі сульфатів заліза при співвідношенні твердої фази від 1:4 до 1:6 і попередньо перед грануляцією суміш витримують при періодичному перемішуванні протягом 1-5 діб, при цьому грануляцію суміші здійснюють при вологості 9-14 % H_2O з наступною термообробкою готового продукту при (130-150) °C.

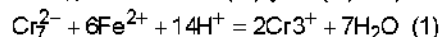
В якості кислих солей сульфатів заліза використовують відходи виробництва пігментного двоокису титану, зокрема, одноводний і семиводний сульфати заліза, які взяті у співвідношенні від 1:1 до 2:1.

В якості сировини, що містить глинозем, використовують відходи цементно-шиферних заводів, зокрема, шамотно-каоліновий пил.

Використання способу, який заявляється, із всіма істотними ознаками, включаючи відмітні, дозволяє виключити використання дорогої, дефіцитної сірчаної кислоти, знизити до мінімуму вміст вільної сірчаної кислоти, знизити енерговитрати, поліпшити умови роботи устаткування й обслуговуючого персоналу, забезпечити відновлення Cr (VI) у Cr (III) за рахунок використання в якості сульфатуючого компонента кислих сульфатів заліза — відходів виробництва пігментного двоокису титану, а в якості сировини, що містить глинозем, шамотно-каолінового пилу — відходу цементно-шиферних заводів.

Крім того, використання суміші одноводного та семиводного сульфатів заліза в співвідношенні 1:1 і 2:1 дозволяє забезпечити вміст Fe (II) в активній добавці на рівні не менш 19%, що у свою чергу гарантує максимальний ступінь переходу Cr (VI) у Cr (III) у цементі при використанні на стадії помолу клінкеру цієї активної добавки, підвищуючи таким чином міцність самого цементу.

Найбільш ефективним способом переведення Cr (VI) у його екологічно чисту тривалентну форму Cr (III), є наявність в активній добавці оптимальної кількості Fe (II). У процесі помолу цементного клінкеру з активною добавкою відбувається електронне відновлення Cr (VI) у Cr (III) за реакцією:



Тверді відходи одноводного і семиводного сульфатів заліза, які утворюються у виробництві пігментного двоокису титану, накопичуються в шла-монакоплювачах відкритого типу збереження. Сульфати заліза містять значну кількість вільної сірчаної кислоти. Складування відходів на площаді відкритого збереження призводить до забруднення навколишнього середовища солями заліза і сірчаною кислотою.

Склад твердих відходів сульфатів заліза наведений у таблиці 1.

Таблиця 1

Склад відходів сульфатів заліза				
Назва показників	Вміст у семиводному сульфаті заліза		Вміст у одноводному сульфаті заліза	
	у натурі	на суху речовину	у натурі	на суху речовину
1 Масова частка $Fe_{заг}$, %	19,4	35,9	20,0	25,9
2 Масова частка Fe^{2+} , %	19,1	35,3	19,0	24,7
3 Масова частка Fe^{3+} , %	0,3	0,55	1,0	1,3
4 Масова частка $H_2SO_{4тот}$, %	0,2	0,37	13,1	17,0
5 Масова частка TiO_2 , %	0,1	0,18	1,8	2,3
6 Масова частка H_2O , %	46,0	-	23,0	-

Наявність у відходах одноводного сульфату заліза вільної сірчаної кислоти забезпечує процеси сульфатування сировини, що містить глинозем, і дозволяє уникнути використання концентрованої сірчаної кислоти.

У якості сировини, що містить глинозем, доцільно використовувати шамотно-каоліновий пил,

який одержують при очищенні газів цементно-шиферних заводів.

Склад твердих відходів цементно-шиферних заводів приведений у таблиці 2 у порівнянні з природними матеріалами, що містять глинозем.

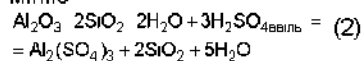
Таблиця 2

Склад відходів цементно-шиферних заводів (шамотно-каоліновий пил)
і природний матеріал, що містить глинозем (нефелін)

Назва показників	Шамотно-каоліновий пил (в натурі)	Нефелін (в натурі)
1 Масова частка SiO_2 , %	52,7	55-75
2 Масова частка Al_2O_3 , %	32	15-40
3 Масова частка CaO , %	0,3	0,3-0,5
4 Масова частка MgO , %	0,07	0,1-0,2
5 Масова частка Fe_2O_3 , %	1,0	3-5
6 Масова частка CO_2 , %	1,1	1-1,5
7 Масова частка втрат при прокалюванні, %	5,9	4-6

По вмісту основної речовини Al_2O_3 і SiO_2 шамотно-каоліновий пил відповідає хімічному складу природних матеріалів, що містять глинозем, і з успіхом може їх замінити у виробництві активних добавок до цементу

У процесі взаємодії шамотно-каолінового пилу з кислим сульфатом заліза протікають наступні хімічні процеси з утворенням сірчано-кислого алюмінію



Використання в якості сульфатуючої добавки суміші одноводного і семиводного сульфатів заліза в співвідношенні 1:1–2:1 забезпечує оптимальну кількість Fe (II) в активній добавці на рівні не менш 19%

Зниження дозування семиводного сульфату заліза менш 1ваг ч на 1–2ваг ч одноводного сульфату заліза приводить до зниження вмісту Fe (II) менш 19%, що у свою чергу негативно позначається на процесі електрохімічного відновлення Cr (VI) у Cr (III) у цементі

Підвищення дозування семиводного сульфату заліза більш 1ваг ч на 1–2ваг ч одноводного сульфату заліза знижує масову частку вільної сірчаної кислоти в суміші, що у свою чергу приводить до зниження ефекту сульфатування матеріалу, що містить глинозем

Кількісна межа введення на 1ваг ч матеріалу, що містить глинозем, 4-6ваг ч суміші кислих сульфатів заліза обумовлена повнотою протікання реакції утворення солей сірчано-кислого алюмінію, а крім того, забезпечує оптимальний вміст в активній добавці Fe (II) на рівні не менш 19%

Зниження норми дозування суміші сульфатів заліза на 1ваг ч матеріалу, що містить глинозем, не забезпечує повноти утворення солей сульфату алюмінію і приводить до зниження масової частки Fe (II) в активній добавці

Підвищення норми дозування суміші сульфатів заліза більш 6ваг ч на 1ваг ч матеріалу, що містить глинозем, приводить до підвищення залишкової вільної кислотності в активній добавці до цементу. Попереднє витримування сировинної суміші сульфатів заліза із шамотно-каоліновим пилом при періодичному перемішуванні протягом 1-5 діб обумовлене тим, що навіть при температурі складського витримування сировинної суміші протікають хімічні процеси взаємодії вільної сірчаної

кислоти, що входить до складу сульфатів заліза, із шамотно-каоліновим пилом по реакції (2) з утворенням сульфатів алюмінію. При цьому спостерігається зниження вільної кислотності в суміші з 6-8% H_2SO_4 до 1,5-1% H_2SO_4 . У літній період при середній температурі витримування суміші $\sim 20^\circ\text{C}$ швидкість хімічних процесів взаємодії вільної сірчаної кислоти із шамотно-каоліновим пилом підвищується і процес протікає протягом 1 доби. По мірі зниження температури в приміщенні складського витримування суміші швидкість хімічних процесів знижується і час відстою підвищується до 5 діб

Нижня межа вмісту води в сировинній суміші перед гранулюванням (9% H_2O) обумовлена тим, що при її зниженні збільшується частка фракції часток менш 0,5мм, що приводить до зниження виходу товарної фракції 0,5-20мм. Підвищення води в шихті більш 14% H_2O також приводить до зниження виходу товарної фракції за рахунок збільшення в продукті частки великої фракції більш 20мм

Підвищення температурного режиму термообробки гранул понад 150°C приводить до процесів окислювання Fe (II) у Fe (III), що небажано, тому що в готовому продукті знизиться вміст Fe (II)

Зниження температури термообробки гранул нижче 130°C приводить до недосушування гранул, підвищення H_2O в продукті, за рахунок чого також знижується масова частка Fe (II)

Спосіб реалізується таким чином

На складі грейферним краном змішують при температурі навколишнього середовища одноводний і семиводний сульфати заліза в співвідношенні (1-2):1. Отриману суміш грейферним краном додають до шамотно-каолінового пилу в співвідношенні 4-6ваг ч суміші сульфатів заліза на 1ваг ч шамотно-каолінового пилу

Суміш добре перепопачують і проводять її визрівання на складі на протязі 1-5 діб при періодичному перемішуванні. Протягом цього часу відбувається взаємодія шамотно-каолінового пилу з вільною сірчаною кислотою з утворенням у сировинній суміші сульфатів алюмінію. Сировинну суміш, що утвориться, при вологості 9-14% H_2O гранулюють в барабані для скатування з наступним сушінням готового продукту, наприклад, у барабанній сушарці при температурі $130-150^\circ\text{C}$. При цьому матеріал, що містить глинозем (шамотно-

каолиновий пил), що не провзаємодіє із сірчаною кислотою при складському перелопачуванні, розкладається, утворюючи сульфатактивовані кремнезем і метакеолінгіт. Отримані гранули являють собою готову добавку до цементу, що складається із сірчаноокислого алюмінію і метакеолінгіта, сульфатактивованого кремнезему, сульфатів заліза переважно в двовалентному стані. Добавка вводиться до складу цементу при допомозі. Застосування її в складі цементу дозволяє знизити вміст екологічно небезпечного Cr (VI) за рахунок його відновлення до Cr (III), а також дозволяє підвищити його міцність на 60-130 кгс/см², що і підтверджує її активні дії.

Запропонований спосіб, ілюструється прикладами

Приклад 1

400 ваг ч суміші сульфатів заліза, отриманої шляхом змішування 320 ваг ч одноводного сульфату заліза з 80 ваг ч семиводного сульфату заліза, додають до 100 ваг ч шамотно-каолинового пилу і проводять визрівання отриманої суміші протягом 3-х діб, при цьому суміш періодично перемішують. Сировинну суміш, що утворилася, з вологою 15% гранулюють в барабані для скатування і сушать у барабанній сушарці при температурі 150°C. Витрата природного газу на 1 т продукту становить 0,171 туп. Одержують 425 ваг ч готового продукту, що містить 15% Fe (II), 5,3% Al₂O₃, 65% товарної фракції (0,5 - 20 мм). Введення отриманої активної добавки в кількості 3% у клінкер на стадії помолу знизило вміст Cr (VI) на 3,5 мг/кг і підвищило міцність цементу на 65 кгс/см² у порівнянні з показниками по прототипу.

Приклад 2

600 ваг ч суміші сульфатів заліза, отриманої шляхом змішування 400 ваг ч одноводного сульфату заліза з 200 ваг ч семиводного сульфату заліза, додають до 100 ваг ч шамотно-каолинового пилу і проводять визрівання отриманої суміші протягом доби, при цьому суміш періодично перемішують. Сировинну суміш, що утворилася, з вологою 12% H₂O гранулюють в барабані для скатування і сушать у барабанній сушарці при температурі 145°C. Витрата природного газу на 1 т продукту становить 0,165 туп. Одержують 560 ваг ч готового продукту, що містить 19,1% Fe (II), 7,5 % Al₂O₃, 82% товарної фракції (0,5 - 20 мм). Введення отриманої активної добавки в кількості 3% у клінкер на стадії помолу дозволяє знизити в цементі Cr (VI) на 8,2 мг/кг і одержати Cr (VI) 0,7%, що нижче граничної концентрації 2 мг/кг, а також підвищити міцність цементу на 82 кгс/см².

Приклад 3

500 ваг ч суміші сульфатів заліза, отриманої шляхом змішування 200 ваг ч одноводного сульфату заліза з 300 ваг ч семиводного сульфату заліза, додають до 100 ваг ч шамотно-каолинового пилу і проводять визрівання отриманої суміші протягом 2-х діб, при цьому суміш періодично перемішують. Сировинну суміш, що утворилася, з вологою 8,5% H₂O гранулюють в барабані для скатування і сушать у барабанній сушарці при температурі 130°C. Витрата природного газу на 1 т продукту становить 0,158 туп. Одержують

456 ваг ч готового продукту, що містить 22% Fe (II), 6,3% Al₂O₃, 70% товарної фракції (0,5-20 мм). Введення отриманої активної добавки в кількості 3% у клінкер на стадії помолу дозволило одержати в цементі Cr (VI) 0,6 мг/кг і підвищило міцність цементу на 134 кгс/см² у порівнянні з показниками по прототипу.

Приклад 4

350 ваг ч суміші сульфатів заліза, отриманої шляхом змішування 175 ваг ч одноводного сульфату заліза з 175 ваг ч семиводного сульфату заліза, додають до 100 ваг ч шамотно-каолинового пилу і проводять визрівання отриманої суміші протягом 2-х доби, при цьому суміш періодично перемішують. Сировинну суміш, що утворилася, з вологою 9% H₂O гранулюють в барабані для скатування і сушать у барабанній сушарці при температурі 140°C. Одержують 355 ваг ч готового продукту, що містить 18,8% Fe (II), 5,5% Al₂O₃, 80% товарної фракції. Витрата природного газу на 1 т продукту становить 0,16 туп. Введення активної добавки в кількості 3% у клінкер на стадії помолу дозволило одержати в цементі 1,6 мг/кг Cr (VI) і підвищити міцність цементу на 80 кгс/см².

Приклад 5

700 ваг ч суміші сульфатів заліза, отриманої шляхом змішування 467 ваг ч одноводного сульфату заліза з 233 ваг ч семиводного сульфату заліза, додають до 100 ваг ч шамотно-каолинового пилу і проводять визрівання отриманої суміші протягом 5-ти діб, при цьому суміш періодично перемішують. Сировинну суміш, що утворилася, з вологою 10% H₂O гранулюють в барабані для скатування і сушать у барабанній сушарці при температурі 140°C. Одержують 645 ваг ч готового продукту, що містить 23% Fe (II), 4,6 % Al₂O₃, 81% товарної фракції. Витрата природного газу на 1 т продукту становить 0,162 туп. Введення активної добавки в кількості 3% у клінкер на стадії помолу дозволило одержати в цементі 0,5 мг/кг Cr (VI) і підвищити міцність цементу на 74 кгс/см².

У таблиці 3 представлені результати впливу параметрів способу одержання на якісні показники активної добавки і вплив активної добавки на якість одержуваного цементу.

З отриманих даних прикладів конкретного виконання одержання активної добавки відомим і запропонованим способом випливає, що здійснення процесу запропонованим способом дозволяє виключити використання дорогої сірчаної кислоти, знизити витрату природного газу на 1 т продукту, підвищити вміст Fe (II) в активній добавці для відновлення Cr (VI) у цементі до Cr (III), підвищити міцність цементу.

Даний спосіб дозволяє вирішувати екологічну задачу шляхом залучення у виробництво відходів сульфатів заліза і шамотно-каолинового пилу.

Спосіб пройшов випробування у промислових умовах на діючому устаткуванні цеху «Активізатор» ДП «Спектр». Добавка випробувана на підприємстві «Акмйанцентос», отримані позитивні результати. Знижено вміст хрому (VI) нижче гранично припустимої концентрації і збільшена міцність цементу.

Таблиця 3

Параметри способу	Показники по прототипу	Показники по запропонованому способу				
		Приклад 1	Приклад 2	Приклад 3	Приклад 4	Приклад 5
1	2	3	4	5	6	7
1 Співвідношення одноводного і семи-водного сульфатів заліза (суміш сульфатів заліза), ваг ч	-	2 0,5	2 1	1 1,5	1 1	2 1
2 Витрата 93% H_2SO_4 на 1 ваг ч сировини, що містить глинозем, %	100	-	-	-	-	-
3 Витрата суміші сульфатів заліза на 1 ваг ч шамотно-каолінового пилу, ваг ч	-	4	6	5	3,5	7
4 Температура сульфатування сировини, що містить глинозем, °C	102	температура навко-лишнього середовища	температура навко-лишнього середовища	температура навко-лишнього середовища	температура навко-лишнього середовища	температура навко-лишнього середовища
5 Кількість вологи в сировинній суміші, %	47	15 0	12,0	8,5	9,0	10,0
6 Температура обробки гранул активної добавки, °C	570	150	145	130	140	140
7 Витрата палива на одержання 1 т натурі активної добавки, туп	0,48	0,171	0,165	0,158	0,160	0,162
8 Якість продукту (активованої добавки) масова частка Fe(II), %	сліди	15,6	19,1	22	18,8	23
масова частка $Al_2(SO_4)_3$ у перерахунку на Al_2O_3 , %	31,5	5,3	7,5	6,3	5,5	4,6
масова частка SiO_2 , %	49,3	10,5	7,5	8,7	11,7	6,6
масова частка H_2SO_4 вільн., %	4,2	0,8	0,9	0,84	0,6	1,5
фракційний склад фракція менше 0,5 мм, %	56	10	8	20	10	9
товарна фракція 0,5 - 20 мм, %	40	65	82	70	80	81
фракція більш 20 мм, %	4	25	10	10	10	10
9 Вміст Cr (VI) у цементі, мг/кг	8,9	5,4	0,7	0,6	1,6	0,5
10 Межа тривкості цементу при стисненні через 7 дб, кгс/см ²	330	395	412	464	410	404