



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80410 (13) C2  
(51) МПК (2006)

C04B 7/24 (2007.01)

C04B 7/147 (2007.01)

C04B 7/44 (2007.01)

B09B 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СУМІШ ДОМІШОК ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ

1

2

(21) 20040605068

(22) 11.02.2002

(24) 25.09.2007

(86) PCT/HU02/00011, 11.02.2002

(31) P 0105198

(32) 29.11.2001

(33) HU

(46) 25.09.2007, Бюл. №15, 2007р.

(72) Сас Ласло, HU, Забо Ласло, HU, Зарканді Янош, HU

(73) ДЮНА-ДРАВА ЦЕМЕНТ КФТ., HU

(56) US 5421880 A, 06.06.1995

WO 9429231 A, 22.12.1994

US 5078593 A, 07.01.1992

EP 0382673 A, 16.08.1990

DE 3409650 A, 19.09.1985

(57) 1. Суміш домішок для виробництва цементного клінкеру, яка **відрізняється** тим, що являє собою суміш зі шлаку, який утворюється в процесі виробництва чавуну або в процесі виробництва конвертерної сталі, і відходів, які містять вуглеводні, які утворені в нафтопереробній промисловості, або матеріалів, які містять такі відходи, при максимальному розмірі зерен компонентів, які входять до складу цієї суміші, рівному 20мм, і придатна для використання в основній сировинній композиції для виробництва цементного клінкеру у кількості і пропорції, погоджених з цією основною сировинною композицією.

2. Суміш домішок за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вона містить від 40 до 98 мас. % шлаку, який утворюється в процесі виробництва чавуну або сталі, від 2 до 60 мас. % відходів нафтопереробної промисловості або матеріалів, які містять такі відходи, та додатково містить від 0 до 5 мас. % кондиціонуального агента.

3. Суміш домішок за п. 1, яка **відрізняється** тим, що залишок, утворений після її випалу, має наступний хімічний склад, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	від 10 до 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	від 2 до 20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	від 10 до 60
CaO	від 15 до 70.

4. Суміш домішок за п. 1, яка **відрізняється** тим, що відходи, які містять вуглеводні, являють собою смоляні кислоти і відходи, які утворені при очищенні природного газу і при піролітичній обробці вугілля, а також шлам, який утворений при експлуатації та технічному обслуговуванні різного роду технологічного устаткування, синтетичні трансформаторні олії і синтетичні масляні теплоносії, відпрацьовані олії, відходи, які утворені при видаленні піску в гідроциклонних віддільниках піску, тверді матеріали та шлам, який утворений в масловіддільниках або віддільниках води, або суміші мастил з оліями, відходи, які утворені при очищенні резервуарів для транспортування і збереження нафтопродуктів, відстій, який утворений в різного роду резервуарах, адсорбуючі глини, які містять нафту, кислий та інший гудрон і гудрон інших типів, відходи, які утворені в різних технологічних процесах органічної хімії, відходи, які утворені при будівництві і зносі будинків, асфальт, який містить або не містить гудрон, кубові залишки та залишки після проведення хімічних реакцій або матеріали, які містять подібні відходи.

5. Суміш домішок за п. 2, яка **відрізняється** тим, що кондиціонувальний агент придатний відповідним чином поліпшувати консистенцію шлаку, який утворений в металургійному виробництві, і відходів, які містять вуглеводні, що визначає легкість їхньої подачі у піч для випалу, причому кондиціонувальний агент являє собою пакувальні матеріали, просочувальні матеріали, обтиральні ганчірки або дрантя, фільтрувальні матеріали та захисний одяг, деревину, таку як забруднена тирса, стружка або обрізки, папір та картон, композиційні пакувальні матеріали різного складу, відходи, які утворюються при геологорозвідці, видобутку, збагаченні й інших процесах переробки корисних копалин і при розробці корисних копалин відкритим способом, відходи, які утворені в установках по переробці відходів, на станціях очищення стічних вод і в системах водопостачання, каталітичні нейтралізатори відпрацьованих газів, відпрацьоване активоване вугілля, ґрунт і камені, які направляють у відхід при земельних роботах, фільтру-

(13) C2

(11) 80410

(19) UA

вальні осади, заряджені і незаряджені іонообмінні смоли.

6. Суміш домішок за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вміст  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі залишку, що утворений після її випалу, змінюється у межах максимум  $\pm 10$  мас. %.

7. Суміш домішок за п. 1, яка **відрізняється** тим, що відходи, які містять вуглеводні, можуть містити розчинну кислоту, нейтралізовану перед використанням.

8. Застосування суміші домішок за будь-яким з пп. 1-7 як вихідного матеріалу для виробництва цеме-

нтного клінкеру, яке полягає в її подачі у кількості 1-15 мас. % при перерахуванні на масу клінкеру у піч для випалу цементного клінкеру в її нагріту до температури в межах від 1050 до 1150°C секцію та додаванні до пічного борошна при температурі від 800 до 850°C.

9. Застосування суміші домішок за п. 8, яке **відрізняється** тим, що суміш подають у піч для випалу цементного клінкеру за допомогою комірчастого, лопатевого або шнекового живильника.

Даний винахід відноситься до суміші домішок, придатної для додавання до основної сировинної суміші для виробництва цементного клінкеру, і до її застосування.

У цементній промисловості існує тенденція до використання в якості домішок до сировинної суміші при виробництві цементного клінкеру відходів, які постійно утворюються в різних галузях промисловості. При цьому як подібні домішки можна використовувати тільки ті відходи, які не чинять негативного впливу на склад цементного клінкеру.

Відомо, що в процесі виробництва так званого "пічного борошна" (вихідного матеріалу), який є основним матеріалом для випалу клінкеру, важливими аспектами є збалансований хімічний склад сировини, максимально можливий ступінь її гомогенізації і високий ступінь її помелу. Зазначені фактори впливають на питому витрату тепла при випалі клінкеру й ефективність цього процесу. Крім цього було встановлено, що при попаданні у піч твердих відходів, розмір зерен яких перевищує розмір зерен вихідного матеріалу, знижується ефективність випалу і погіршується якість клінкеру, який одержують.

У [патенті US 5 421 880] було запропоновано використовувати у виробництві клінкеру шлак, який утворюється при виробництві сталі. За своїм хімічним складом такий шлак, який утворюється при виробництві сталі, аналогічний сировинним матеріалам, які використовують у виробництві цементного клінкеру, і тому його можна разом із пічним борошном додавати в піч для випалу клінкеру без попереднього його тонкого помелу з досягненням відповідних переваг.

Використання конвертерного шлаку, який утворюється при виробництві сталі, у промисловості по виробництву цементного клінкеру набуло важливого значення в першу чергу з тієї причини, що спрямування такого шлаку на переробку дозволяє зменшити кількість шлаку, який направляється в шлакові відвали, під які приходиться відводити багато місця. Подібний шлак володіє малою промисловою цінністю через низький вміст у ньому оксиду заліза і його високу твердість. Перевага ж, пов'язана з використанням конвертерного шлаку при випалі клінкеру, полягає в тому, що він плавиться при температурі близько 1300°C та бере участь у процесі утворення клінкеру й в утворенні

розплавленої фази, хоча збільшення кількості розплаву і може негативно позначитися на роботі печі для випалу клінкеру на тій її ділянці, яка розташована перед зоною утворення клінкеру.

З іншого боку, відходи, які утворюються в нафтовій промисловості, матеріали, які містять такі відходи, і залишки подібних матеріалів, такі, наприклад, як відходи, які містять вуглеводні й постійно утворюються, за своїм зовнішнім виглядом переважно являють собою мулисту, клейку масу і можуть містити в різних кількостях механічні забруднюючі домішки різного хімічного складу. До подібних відходів відносяться відходи, які утворюються при переробці сирової нафти, наприклад смоляні кислоти, та відходи, які утворюються при очищенні природного газу і при піролітичній обробці вугілля, а також шлам, який утворюється при експлуатації і технічному обслуговуванні різного роду технологічного устаткування, відходи, які утворюються при видаленні піску в гідроциклонних віддільниках піску, відстій, який утворюється в різного роду резервуарах, відпрацьовані адсорбуючі глини, кислий гудрон або гудрон іншого типу і навіть інші гудронові чи асфальтові відходи, які утворюються в різних технологічних процесах органічної хімії.

У нафтопереробній промисловості існує проблема ефективної і по можливості екологічно нешкідливої переробки описаних вище відходів, які утворюються у великій кількості, і матеріалів, які їх містять, що дозволило б уникнути необхідності направляти їх у відповідні сховища відходів. Очевидно, що окреме знищення небезпечних та/або забруднюючих навколишнє середовище відходів у печах для їхнього спалювання, спеціально призначених у нафтопереробній промисловості для цієї мети, пов'язано з винятково високими витратами на спорудження або експлуатацію таких печей. Крім цього можливості по утриманню існуючих і по створенню нових сховищ відходів, які відповідають вимогам по охороні навколишнього середовища, обмежені через пов'язані з цим винятково високими витратами.

Відходи нафтопереробної промисловості або матеріали, які їх містять, не можна безпосередньо змішувати із сировинними матеріалами, які використовують при випалі клінкеру, оскільки в печах для випалу клінкеру, які застосовують при вироб-

ництві цементу сухим, напівсухим або мокрим способом, сировинні матеріали попередньо нагрівають зустрічним потоком газів, які відходять, завдяки чому ще до досягнення температури випалу з матеріалу, який містить відходи нафтопереробної промисловості, видаляється значна кількість вуглеводневих похідних. З цієї причини утилізація відходів нафтової промисловості або матеріалів, які їх містять, у печах для випалу клінкеру можлива тільки при їхній подачі через окрему подавальну систему при температурі близько 1000°C.

У [заявці WO 94/29231] описаний спосіб випалу шламу або фільтрувальних осадів при виробництві цементного клінкеру. При здійсненні цього способу шлам перед випалом необхідно піддавати сушінню. Для такого сушіння шламу використовується тепло підігрітої або кальцинованої тонкоподрібненої сировини, температура якої складає приблизно 740-880°C та яку змішують зі шламом в окремій сушарці. Очевидно, що випал шлаку без його сушіння неможливий.

Оскільки утилізація відходів нафтопереробної промисловості в печі для випалу клінкеру створює перешкоди в її роботі, такі пальні відходи нафтопереробної промисловості раніше не використовувалися в цементній промисловості.

В основу даного винаходу була покладена задача зробити описані вище відходи нафтопереробної промисловості, які мають різний хімічний склад і різну структуру, й матеріали, які містять такі відходи, придатними для безупинної подачі на вхід у обертову піч, яка використовується у виробництві цементу, через її живильник сухим, напівсухим або мокрим способом. Цю задачу дозволяє вирішити використання одного або декількох носіїв, які можна віднести до відходів, які складно утилізувати. При створенні винаходу було встановлено, що серед подібних відходів прийнятним носієм може служити конвертерний шлак, який безупинно утворюється при виробництві сталі, або такий, що забирається зі шлакових відвалів, оскільки він володіє збалансованим хімічним складом, допускає можливість простої його подачі у піч для випалу через живильник, не виявляє тенденції до злипання, характеризується низьким вмістом вологи, за своїм хімічним складом близький до складу розплавленої фази клінкерних мінералів, плавиться при температурі близько 1300°C і характеризується мінімальним вмістом летучих речовин. Конвертерний шлак і відходи нафтопереробної промисловості або матеріали, які їх містять, при необхідності можна також змішувати з іншими відходами, які називають кондиціонувальними (модифікуючими) агентами. Подібні кондиціонувальні агенти дозволяють позитивно впливати на властивості такого вихідного матеріалу, якими визначається можливість його легкої подачі в піч для випалу через живильник.

Запропонована у даному винаході суміш домішок, придатна для додавання до основної сировинної суміші (композиції) для виробництва цементного клінкеру, являє собою суміш зі шлаку, яка утворюється при виробництві чавуна та сталі, переважно конвертерного шлаку, і відходів, які містять вуглеводні, що утворюються в нафтопере-

робній промисловості, або матеріалів, які містять подібні відходи, а також необов'язково кондиціонувальних агентів при максимальному розмірі зерен, які входять до складу цієї суміші компонентів, рівному 20мм.

Запропонована у винаході суміш домішок містить від 40 до 98мас.% шлаку, який утворюється при виробництві чавуна і сталі, від 2 до 60мас.% відходів нафтопереробної промисловості або матеріалів, які їх містять, і від 0 до 5мас.% кондиціонуального агента.

Залишок запропонованої у винаході суміші домішок, який утворюється після випалу, може мати наступний хімічний склад:

SiO <sub>2</sub>	від 10 до 60 мас.%,
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	від 2 до 20 мас.%,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	від 10 до 60 мас.%,
CaO	від 15 до 70 мас.%,

Залишок, який утворюється після випалу компонентів, придатних для застосування як конвертерний шлак, може мати наступний хімічний склад:

SiO <sub>2</sub>	від 15 до 23 мас.%,
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	від 1 до 8 мас.%,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	від 13 до 27 мас.%,
CaO	від 38 до 55 мас.%,
втрати при випалі	від 1 до 5 мас.%,

Як приклад відходів, які утворюються при переробці сирої нафти, можна назвати смоляні кислоти та відходи, які утворюються при очищенні природного газу і при піролітичній обробці вугілля, а також серед інших шлам, який утворюється при експлуатації і технічному обслуговуванні різного роду технологічного устаткування, синтетичні трансформаторні олії і синтетичні масляні теплоносії, відпрацьовані олії, відходи, які утворюються при видаленні піску в гідроциклонних віддільниках піску, тверді матеріали і шлам, які утворюються у масловіддільниках або у віддільниках води, або суміші мастил з оліями, відходи, які утворюються при очищенні резервуарів для транспортування і збереження нафтопродуктів, відстій, який утворюється в різного роду резервуарах, адсорбуючі глини, які містять нафту, кислий та інший гудрон та гудрон інших типів, відходи, які утворюються в різних технологічних процесах органічної хімії, відходи, які утворюються при будівництві і зносі будинків, асфальт, який містить або не містить гудрон, кубові залишки та залишки після проведення хімічних реакцій або матеріали, які містять подібні відходи.

При необхідності консистенцію конвертерного шлаку й описаних вище відходів, які утворюються при переробці сирої нафти, при очищенні природного газу чи при піролітичній обробці вугілля, або матеріалів, які містять такі відходи, якою визначається легкість їхньої подачі у піч для випалу, можна задавати, регулювати або поліпшувати додаванням до суміші вищевказаних компонентів матеріалів, які названі нижче кондиціонувальними (модифікуючими) агентами. У якості таких кондиціонувальних агентів можуть використовуватися подрібнені пакувальні матеріали, просочувальні матеріали, обтиральні ганчірки (дрантя), фільтрувальні матеріали та захисний одяг, деревина, наприклад забруднена тирса, стружка або обрізки,

папір та картон, композиційні пакувальні матеріали різного складу, відходи, які утворюються при геологорозвідці, видобутку, збагаченні й інших процесах переробки корисних копалин і при розробці корисних копалин відкритим способом, відходи, які утворюються в установках по переробці відходів, на станціях очищення стічних вод і в системах водопостачання, каталітичні нейтралізатори газів, які відпрацювали, відпрацьоване активоване вугілля, ґрунт і камені, які направляються у відхід при земляних роботах, фільтрувальні осади, заряджені і незаряджені іонообмінні смоли. При цьому розмір зерен кондиціонувальних агентів задають відповідно до конкретних вимог.

У загальному випадку суміш домішок, яку використовують у виробництві цементного клінкеру, можна одержувати шляхом змішування окремих її компонентів. При цьому вміст  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PerO}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі залишку, який утворюється після випалу придатних для додавання до сировинної композиції суміші домішок, повинні змінюватися максимум у межах  $\pm 10$  мас.% у залежності від конкретних умов виробництва цементного клінкеру.

Відходи, які утворюються при переробці сирої нафти й, які містять розчинні кислоти, наприклад смоляні кислоти, перед використанням попередньо піддають нейтралізації.

При застосуванні отриманої суміші домішок у виробництві клінкеру її подають у кількості 1-15 мас.% при перерахуванні на масу клінкеру в піч для випалу цементного клінкеру в ту її секцію, де температура дорівнює температурі димових газів, яка становить від 1050 до 1150°C, і додають до пічного борошна при температурі приблизно 800-850°C. Суміш домішок подають у піч для випалу клінкеру за допомогою комірчастого лопатевого живильника або шнекового живильника.

Переваги суміші домішок, яку одержують відповідно до даного винаходу, полягають в основному в утилізації відходів двох типів, а в якості додаткових її переваг можна назвати наступні:

- нафта, яка міститься у запропонованій у винаході суміші домішок, володіє достатньою тепловою здатністю для нагрівання залишку, який утворюється після випалу, цієї суміші домішок, яку подають в піч через її штатні живильники, до фактично переважної в печі температури, однак кількість тепла, яке виділяється при цьому, не чинить негативного впливу на тепловий баланс печі,
- додавання запропонованої у винаході суміші домішок дозволяє сповільнити в процесі випалу клінкеру перехід компонентів конвертерного шлаку в рідку фазу, тобто в розплав, при цьому розплав, який при цьому утворився, вступає в хімічну реакцію із золю, яка міститься у відходах нафтопереробної промисловості, або з гарячим пічним борошном і, "відкриваючи доступ" до її елементів, сприяє утворенню клінкерних мінералів, знижуючи тим самим небажану тенденцію до утворення

включень золи, яка міститься у відходах нафтопереробної промисловості,

- запропонована у винаході суміш домішок допускає можливість її транспортування на стрічковому конвеєрі, не прилипає до стінок живильного жолоба і допускає можливість її подачі в піч за допомогою звичайних подавальних систем, наприклад за допомогою комірчастого лопатевого живильника або шнекового живильника,

- запропонована у винаході суміш домішок у точці її завантаження в піч виявляє властивості допоміжного агента, який сприяє випалу, у результаті чого утворюється система роздільного нагрівання, а завдяки відновленню  $\text{NO}_x$ , які мають високу температуру, які утворюються в печі для випалу, знижуються їхні викиди з печі,

- можливість безупинної подачі в піч для випалу запропонованої у винаході суміші домішок дозволяє одержувати клінкер збалансованої, однорідної якості.

Нижче як ілюстративні приклади розглянуте застосування запропонованої у винаході суміші домішок при виробництві цементного клінкеру.

Пічне борошно, яке використовують як сировинний матеріал у печі для випалу клінкеру, має наступний склад без урахування суміші домішок:

втрати при прожарюванні	34,92	-
$\text{SiO}_2$	14,47	22,23
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,34	5,13
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,22	3,41
$\text{CaO}$	43,16	66,32

$$\text{силікатний модуль (CM)} \quad \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}^{2,6}$$

$$\text{алюмінатний модуль (AM)} \quad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{1,5}$$

$$\text{норма для вапна (НВ)} \quad \frac{100\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3}^{94}$$

(насичення вапном)

Хімічний склад пічного борошна встановлюють на розглянуті нижче значення, якщо залишок (у виді золи), який утворюється після випалу або прожарювання суміші домішок, має наступний хімічний склад:

-9-Хімічний склад суміші домішок:

втрати при прожарюванні	0 мас.%
$\text{SiO}_2$	37,5 мас.%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,37 мас.%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16,78 мас.%
$\text{CaO}$	25,15 мас.%
$\text{MgO}$	7,05 мас.%
$\text{SO}_3$	1,21 мас.%

При додаванні суміші домішок у кількості 3,4 мас.%, а потім 11,5 мас.% при перерахуванні на масу клінкеру одержують клінкери наступних хімічних складів:

з пічного борошна (сировини)			із суміші домішок			вміст у клінкері у мас.%	
SiO <sub>2</sub>	20,88	+	1,26	=		22,14	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,93	+	0,18	=		5,11	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,83	+	0,57	=		3,40	
CaO	65,2	+	0,85	=		66,05	
AM	1,74		0,32			1,5	
CM	2,69		1,68			2,6	
NB	98,6		2,6			94,0	

  

з пічного борошна (сировини)			із суміші домішок			вміст у клінкері в мас.%	
SiO <sub>2</sub>	17,92	+	4,31	=		22,23	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51	+	0,62	=		5,13	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,48	+	1,93	=		3,41	
CaO	63,43	+	2,89			66,32	
AM	3,05		0,32			1,5	
CM	2,99		1,68			2,6	
NB	112,3		20,6			94,0	

Приведені вище дані про склад клінкеру, отриманого з додаванням запропонованої у винаході суміші домішок, свідчать про те, що силікатний модуль, алюмінатний модуль і норма для вапна мають ті ж значення, що й у клінкері, який отримано тільки із сировинної суміші без додавання суміші домішок, тобто

CM дорівнює 2,60мас.%,

AM дорівнює 1,50мас.%,

NB дорівнює 94,0мас.%.

З приведених вище даних випливає також, що при використанні відповідного основного сировинного матеріалу можна одержати пічне борошно зміненого складу.

Запропоновану у винаході суміш домішок приготують поза піччю для випалу цементного клінкеру. Якщо до складу суміші домішок передбачається включати розчинну кислоту або кислоту, яка має кородуючу дію, то її необхідно попередньо

нейтралізувати до приготування суміші. Приготовлену суміш домішок зберігають у закритих резервуарах з водонепроникним бетонним дном. З видаткового бункера суміш домішок подають через масовий дозатор на стрічковий конвеєр, за допомогою якого її завантажують у теплообмінник. Потім суміш домішок завантажують у піч за допомогою комірчастого лопатевого живильника або шнекового живильника, де її змішують з нагрітим до 850°C грубним борошном і всю отриману суміш переміщують у печі в зону утворення клінкеру, де вона перетворюється на клінкер при температурі близько 1450°C. У точці, у якій подають суміш домішок, температура димових газів, які виходять з печі, становить 1050-1150°C, при цьому гази, які виділяються із суміші домішок, залишаються в зоні, де температура перевищує 850°C, протягом щонайменше 3с.