



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 35509

(13) C2

(51) 7 C04B7/36, C04B7/44

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГІДРАВЛІЧНОГО В'ЯЖУЧОГО

1

(21) 99116166

(22) 11.11.1999

(24) 15.12.2003

(46) 15.12.2003, Бюл. № 12, 2003 р.

(72) Щукін Володимир Сергійович

(73) Щукін Володимир Сергійович

(56) UA 6999, C1, 31.03.1995

UA 94052088, A, 26.12.1996

SU 1303578, A1, 15.04.1987

SU 1838270, A3, 30.08.1993

(57) 1. Спосіб одержання гідравлічного в'язучого, що включає приготування сировинної суміші, що містить оксиди кремнію SiO_2 , кальцію CaO , магнію MgO , алюмінію Al_2O_3 , дво- та тривалентного заліза FeO і Fe_2O_3 , її термічну обробку та помел одержаного продукту, який відрізняється тим, що сумарний вміст указаних оксидів у сировинній суміші складає не менше 70 %, а термічну обробку проводять в присутності відновника нагріванням до 1300-1500 °C, потім одержаний розплав нагрівають до 1800 °C та відокремлюють залізовмісний продукт, охолоджують розплав до 1500 °C, а помел одержаного продукту здійснюють після грануляції розплаву, при цьому в складі гранулята передбачають наступне співвідношення оксидів: $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ - 0,5-1,7; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - 0,3-0,6.

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що до одержаного продукту помелу додають воду в кількості 30-35 % від ваги твердого продукту.

3 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що грануляцію розплаву здійснюють шляхом охолоджен-

2

ня його природним газом

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як відновник використовують газ, що утворюється після грануляції розплаву.

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як відновник використовують відходи вуглебагачена або низькосортове вугілля.

6. Спосіб за одним із пп. 1, 3-5, який відрізняється тим, що продукт помелу, що утворився, додатково змішують з прийнятним дрібнодисперсним наповнювачем при їх співвідношенні 1:(0,1-2).

7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що як дрібнодисперсний наповнювач використовують золошлакові відходи вугільних теплових електростанцій.

8. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що як дрібнодисперсний наповнювач використовують лепочу золу вугільних теплових електростанцій.

9. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що як дрібнодисперсний наповнювач використовують червоний шлам - відхід глиноземного виробництва.

10. Спосіб за одним із пп. 6-9, який відрізняється тим, що до одержаної суміші додатково додають воду в кількості 30-35 % від ваги суміші.

11. Спосіб за одним із пп. 6-9, який відрізняється тим, що до одержаної суміші додатково додають розчини NaOH та/або KOH , та/або Na_2CO_3 , та/або Na_2SO_3 , та/або K_2SO_3 , та/або CaSO_3 , причому співвідношення вказаних речовин до продукту помелу становить 2-10 мас. %.

Винахід відноситься до галузі будівельних матеріалів та екології, і може бути використаний для одержання гідравлічного в'язучого.

Найбільш близьким до рішення, що заявляється, являється класичний мокрий спосіб одержання портландцементу, найбільш поширений на Україні.

Для одержання цементу цим способом готують сировинну суміш, основними компонентами якої являються вапняк та глина у відношенні 3:1. Вказані компоненти старанно перемішуються в мокрому стані, до них додають залізовмісні добав-

ки - піритні недогарки, потім одержану сировинну суміш піддають випалу в обертальних печах при температурі не вище 1450 град.С. В результаті випалу одержують тверді частинки діаметром 5-10мм - цементний клінкер. Одержаний клінкер піддають помелу, додають до нього гіпс в кількості 5%, потім готовий портландцемент відправляють на склад готової продукції (ГОСТ 10178-76).

Вказаний спосіб має ряд недоліків.

Одержаний таким способом портландцемент погано протистоїть дії агресивних вод, наприклад підземних, при твердінні виділяє значну кількість

(13) C2

(11) 35509

(19) UA

тепла, що заважає використанню його при спорудженні великих монолітних споруд, його міцність обмежується показником активності 60Мпа. Указані недоліки характеризують його як недостатньо якісний.

Крім того, виробництво портландцементу таким способом являється дуже затратним з точки зору споживання топливно-енергетичних ресурсів із-за високого вмісту в ньому оксиду кальцію (75-80%), на утворення якої йде значна доля загальної кількості енергії, яка затрачується при виробництві портландцементу.

Виробництво портландцементу вносить значний вклад в забруднення навколишнього середовища, в першу чергу пиловими викидами. Крім того, для добування глини та вапняку, основних компонентів сировинної суміші для одержання портландцементу, використовуються кар'єри, які розростаються по мірі їх вироблення та захоплюють все нові та нові сільськогосподарські угіддя, ціна яких постійно зростає.

Задачею даного винаходу є розробка способу одержання гідралічного в'язучого, яке не поступається по основним показникам портландцементу, шляхом зміни складу сировинної суміші та інтенсифікації процесу її теплової обробки, удосконалення технологічного процесу, в результаті зменшується споживання топливно-енергетичних ресурсів, в цілому знижується енергоємність готової продукції, зменшується забруднення навколишнього середовища, підвищується його якість.

Поставлена задача вирішується таким чином, що в способі одержання гідралічного в'язучого, що включає приготування сировинної суміші, її термічну обробку та помел одержаного продукту, згідно винаходу сировинну суміш одержують, виходячи із наступного співвідношення в ній оксидів: $\%SiO_2 + \%CaO + \%MgO + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%FeO =$ не менше 70%, після чого одержану суміш нагрівають в присутності відновника до температури 1300-1500°C, потім одержаний розплав нагрівають до 1800°C та відокремлюють залізовмісний продукт, охолоджують розплав до 1500°C, а помел здійснюють після грануляції одержаного продукту, при цьому в складі грануляту передбачають наступне співвідношення оксидів.

$(CaO + MgO) / SiO_2$	0,5-1,7
Al_2O_3 / SiO_2	0,3-0,6

Крім того, автор вважає, що грануляцію розплаву доцільно проводити будь-якими відомими засобами, наприклад водою, однак найбільш ефективним шляхом грануляції розплаву є застосування для цього природного газу. Це дає можливість використати значну частину термічної енергії розплаву для перетворення (конверсії) природного газу у відновний газ, а не губити його, як це має місце при грануляції водою.

Одержаний в результаті відновний газ використовують для відновлення оксидів заліза, які містяться в сировинній суміші, та одержання залізовмісного продукту - феросиліцію - цінної сировини для металургійної промисловості.

Як відновник можуть бути використані відходи вуглезабагачення та низькосортове вугілля.

Одержаний в результаті грануляції розплаву продукт - гранулят піддають помелу, потім добав-

ляють в нього дрібнодисперсний наповнювач, в якості якого використовують золошлакові відходи або золу вугільних теплових електростанцій, червоний шлам - відхід глиноземного виробництва у співвідношенні мелений продукт/наповнювач як 1.(0,1-2).

До одержаної суміші додають воду в кількості 30-35% від ваги суміші, або розчини NaOH та/або KOH, та/або Na_2CO_3 , та/або Na_2SO_3 , та/або K_2SO_3 , та/або $CaSO_3$, причому співвідношення вказаних речовин до продукту помелу становить 2-10мас. %.

Автором доказано, що сукупність всіх ознак винаходу дозволяє досягти вказаного результату.

У відповідності зі способом, що заявляється, термічну обробку сировинної суміші здійснюють при температурах, що досягають 1300-1500°C. В процесі підвищення температури відбувається розклад вапняного компоненту на оксид кальцію CaO та вуглекислий газ CO_2 . Потім, в результаті взаємодії частинок мінеральної суміші з вуглецем, починається процес відновлення заліза із оксидів, які знаходяться в мінеральній суміші.

Коли температура досягне приблизно 1450°C, починається плавлення сировинної суміші. Необхідність плавлення сировинної суміші викликана тим, що в рідкій фазі процеси гомогенізації суміші по хімічному складу проходять в декілька разів скоріше, ніж в твердій фазі, і відповідно, прискорюється процес утворення нових мінеральних сполук. Тим самим забезпечується більш висока інтенсивність процесу переробки початкової суміші в новий продукт.

При підвищенні температури до 1800°C розплав стає більш рухомим. При зниженні в'язкості розплаву інтенсифікується процес відокремлення залізовмісного продукту від мінеральної маси. Наявність частинок металу в масі розплаву не дає можливості провести його грануляцію. Таким чином, підвищення температури до 1800°C забезпечує одержання кінцевого продукту більш високої якості. Одержаний при вказаній температурі залізовмісний продукт представляє собою феросиліцій - суміш заліза з оксидами інших металів, наприклад нікелю, хрому. Він являється цінною сировиною для металургійної промисловості, і його реалізація позитивно відбивається на економічних показниках способу, що заявляється.

При зниженні температури розплаву до 1500°C відбувається часткова регенерація його теплової енергії, яка використовується в технологічному процесі, наприклад для попереднього нагрівання сировинної суміші. При цьому забезпечується економія топливно-енергетичних ресурсів, що позитивно відбивається на економічній ефективності способу, що заявляється.

Гранулювання розплаву дозволяє зберегти скловидну структуру одержаного продукту і його приховану гідралічну активність, яка губиться при повільному вистиганні розплаву та його кристалізації.

Одержаний гранулят піддають помелу до розмірів частинок, які мають відповідну площу питомої поверхні не менше 3000см²/г. До продукту помелу добавляють дрібнодисперсний наповнювач, в якості якого переважно використовують золошлакові відходи та золу вугільних теплових елект-

ростанцій, червоний шлам - відхід глиноземного виробництва. Кількість добавленого наповнювача прямо пропорційна якості (активності) одержаного продукту помелу та визначається співвідношенням продукт помелу/наповнювач = $1:(0,1-2)$. При вмісті наповнювача менше, ніж 0,1 від ваги продукту помелу, активність одержуваного гідралічного в'язучого стає неоправдано завищеною, що збільшує його собівартість (внаслідок зменшення виходу) та звужує рамки можливого, ефективного з економічної точки зору, використання. При вмісті наповнювача в кількості більшій, ніж двократна вага продукту помелу, одержують в'язуче зниженої активності, яке також має більш вузьку сферу застосування. Таким чином, приведені межі вмісту дрібнодисперсного наповнювача є оптимальними.

В продукт помелу грануляту або його суміш з дрібнодисперсним наповнювачем добавляють звичайну воду в кількості 30-35% від ваги твердої суміші, або активний компонент, представлений речовинами NaOH та/або KOH , та/або Na_2CO_3 , та/або Na_2SO_3 , та/або K_2SO_3 , та/або CaSO_3 , причому співвідношення вказаних речовин до продукту помелу складає 2-10мас. %.

Спосіб, що заявляється, здійснюють наступним чином (фіг).

Із бункерів 1, 2, 3 за допомогою відповідних живильників 4, 5, 6 та транспортеру 7 в змішувач 8 подають в необхідних співвідношеннях компоненти сировинної суміші, які містять оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , FeO . Як такі компоненти переважно використовують в певних поєднаннях відходи добування крейди або вапняку, золошлакові відходи або золу вугільних теплових електростанцій, низькосортове вугілля, відходи вуглезабагачення, червоний шлам - відхід глиноземного виробництва.

Можуть бути використані також інші види відходів або промислових продуктів, які містять перераховані вище оксиди в указаному співвідношенні.

Якщо кількість складових сировинної суміші більше трьох, відповідно збільшується кількість бункерів та дозаторів.

При використанні низькосортного вугілля або відходів вуглезабагачення, органічна частина палива частково використовується як відновник.

В змішувачі 8 компоненти старанно перемішуються. Із змішувача суміш безперервно подається в установку термічної обробки 9. Вказана установка має будь-яку відому конструкцію, яка дозволяє проводити плавлення мінеральної сировини. В установці 9 суміш поступово нагрівається до температури 1500°C . При температурі 1300°C закінчується розкладання вапняного компоненту з утворенням оксиду кальцію CaO та вуглекислого газу CO_2 . При досягненні температури 1500°C суміш починає плавитись і поступає у ванну 10. Дно ванни має невеликий нахил у напрямку від початку ванни до її кінця. Нахил призначений для того, щоб розплавлений метал стікав по дну ванни 10 в її саму нижню точку та накопичувався там. В передній частині ванни 10 розплав продувається високотемпературними продуктами згоряння органічного палива. Процес спалювання палива здійснюють при недостатці кисню, тому вказані продукти згоряння мають відновний потенціал. За рахунок

цього при продуванні розплаву відбувається остаточне відновлення оксидів заліза, які містяться в мінеральному компоненті. Крім того, відбувається перемішування розплаву та його гомогенізація, що важливо для кінцевого продукту.

В середній частині ванни 10 розплав нагрівається до температури 1800°C одним із відомих способів, наприклад електронагріванням за допомогою електродів 11. При цьому в'язкість розплаву різко знижується, ті частинки відновленого металу, які містяться в ньому, вільно опускаються на дно ванни 10. В задній частині ванни температура розплаву знижується до 1500°C за рахунок подачі до його поверхні холодного повітря. При цьому відбувається часткова регенерація теплової енергії розплаву. При досягненні поверхнею розплаву певного рівня, відбувається його витікання через злив 12 в установку 13 грануляції розплаву холодною водою. Розплавлений метал, що накопичується на дні ванни 10, періодично видаляється через злив 12 в спеціальні ємності, не показані на фіг.

Однією із особливостей запропонованого способу являється те, що грануляція одержаного розплаву може здійснюватись будь-якими відомими засобами, наприклад водою, однак використання для цього природного газу найбільш доцільно з економічної точки зору, так як дає можливість утилізувати частину теплової енергії розплаву, що губиться при грануляції розплаву водою. При цьому відбувається з одного боку різке охолодження частинок розплаву, а з другого боку, перетворення (конверсія) природного газу у відновний газ.

У випадку застосування природного газу для грануляції розплаву, процес грануляції організовується наступним чином.

У верхній частині ванни, що містить розплав, за рахунок продування її високотемпературними продуктами згоряння топливно-кисневої суміші, утворюється киплячий шар. Діаметр крапель розплаву, що виносяться із маси розплаву при її продуванні, вибирають, виходячи із необхідності забезпечення швидкості її охолодження, близької до швидкості охолодження при водяній грануляції. Для забезпечення вказаних умов димові гази при виході із зони продування повинні мати розраховану швидкість, рівну швидкості витання крапель розплаву певного діаметру.

В потік диспергованого розплаву та димових газів, що надходять у верхню зону ванни, подають холодний природний газ для охолодження та грануляції розплаву. Така грануляція дозволить здійснити охолодження не тільки за рахунок контакту з холодним природним газом, але і за рахунок віднімання тепла в результаті ендотермічного ефекту реакцій взаємодії природного газу з високотемпературними продуктами згоряння, що виходять разом з диспергованим розплавом із зони продування.

В результаті цієї взаємодії разом з гранулятом одержують гарячий відновний газ, близький за своїм хімічним складом до відновних газів високотемпературної кисневої конверсії, що використовуються в доменному процесі як заміник коксу. Одержаний гранулят відправляють на склад 16, де він зберігається до моменту його використання на місці виробництва або до завантаження у вагони

та відправлення в інші регіони України. Клінкер, який використовують на місці, подають в помельну установку 15, де його піддають помелу до тонкості зерна, яка відповідає питомій поверхні не менше $3000\text{см}^2/\text{г}$. В результаті одержують чисте гідралічне в'язуче, частина якого направляється в бункери зберігання 17, де воно знаходиться до моменту його використання.

Другу частину одержаного чистого гідралічного в'язучого направляють в змішувач 19, де до нього із бункера 18 за допомогою дозатора 18а добавляють дрібнодисперсний наповнювач, переважно золошлакові відходи, золю-винесення, відвальну золу вугільних теплових електростанцій, червоний шлам - відхід глиноземного виробництва в кількості, яка необхідна для одержання змішаного гідралічного в'язучого з розрахованими показниками механічних та фізико-хімічних властивостей. Одержану суміш старанно перемішують та отримують змішане гідралічне в'язуче. До одержаного змішаного гідралічного в'язучого добавляють із бункера 20 за допомогою дозатора 20а звичайну воду в кількості 30-35% від ваги змішаного в'язучого, або активний компонент в кількості від 2 до 10%.

Активними компонентами у відповідності з виходом являються розчини речовин NaOH , KOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , K_2SO_3 , CaSO_3 .

Готове до вживання змішане гідралічне в'язуче грузять в бетоновози 21 та доставляють до місця використання.

Винахід пояснюється наступними прикладами конкретного виконання.

Приклад 1.

Готують сировинну суміш такого складу:

Вапняк - 600кг (58,1% CaO)

Золошлакові відходи вугільних теплових електростанцій (Трипільської ДРЕС) - 400кг, наступного складу, %: SiO_2 - 52,5; Al_2O_3 - 20,0; Fe_2O_3 - 9,5; FeO - 0,3; CaO - 3,3; MgO - 1,9; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - 4,1; решта - 8,4. Втрати при пропалюванні 15,9%. При цьому сума оксидів, %: $\text{SiO}_2+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ дорівнювала 71,5%.

Компоненти суміші із бункерів зберігання 1, 2 (фиг.) через відповідні дозатори 3, 4 за допомогою транспортера 7 подають у змішувач 8, де суміш гомогенізують. Одержана шихта безперервно загрузається в установку термічної обробки 9. Тут шихта поступово нагрівається до температури 1300°C . Нагрівання здійснюють високотемпературними продуктами згоряння твердого пилевидного, рідкого або газоподібного палива, що подається в установку за допомогою відповідних пальників. Розплавлений шлак поступає у ванну 10. Ванна має невеликий нахил в одну сторону для можливості руху розплаву. В передній частині ванни 10 температура підтримується на рівні 1500°C за рахунок продування її високотемпературними продуктами згоряння органічного палива. Продування забезпечує перемішування розплаву та його подальшу гомогенізацію, та, отже, високу ступінь однорідності хімічного складу одержаного потім грануляту. В середній частині ванни 10 температуру доводять до 1800°C будь-яким відомим способом, наприклад електронагріванням за до-

помогою електродів 11. В цій частині ванни відбувається повне розділення шлаку та відновленого металу (феросиліцію), який накопичується на дні ванни. Після того, як температура шлаку знижується до 1500°C шлак через злив 12 в задній частині ванни 10 безперервно подається в установку грануляції холодною водою 13. Розплавлений відновлений метал періодично видаляється через злив 14 в ємності, не показані на малюнку. Із 1000кг сировинної суміші одержують 36кг залізовмісного продукту у вигляді феросиліцію та 660кг розплавленого шлаку. Після грануляції водою одержаний клінкер подають на помел в помельну установку 15. У відповідності з однією із особливостей запропонованого способу, одержаний клінкер можуть використовувати в інших регіонах для одержання гідралічного в'язучого по запропонованому способу, або як активну мінеральну добавку при виробництві портландцементу на існуючих цементних заводах. В цьому випадку гранульований клінкер поступає на склад в ємності для зберігання 16, звідки потім вантажать у вагони.

В результаті мокрого помелу клінкера до розмірів частинок, які характеризуються питомою величиною вільної поверхні не менше $3000\text{г}/\text{см}^2$, одержують чисте гідралічне в'язуче в кількості 660кг наступного складу:

%: SiO_2 - 41,5; CaO - 27,6; Al_2O_3 - 25,4; MgO - 0,5; решта 5,0. При цьому $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2=0,7$, а $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,6$.

Із помельної установки 15 розмелений клінкер безперервно подається в бункер 17, споряджений дозатором 17а. В бункері 18 з дозатором 18а знаходяться золошлакові відходи. Обидва компоненти в кількості:

Чисте гідралічне в'язуче	660кг
Золошлакові відходи	460кг

подаються в змішувач 19, де готують змішане гідралічне в'язуче в кількості 1120кг. До одержаного змішаного гідралічного в'язучого із ємності 20 за допомогою дозатора 20а подають 340кг розчину каустичної соди, яка містить 21кг NaOH . В результаті одержують змішане гідралічне в'язуче, яке характеризується наступними показниками міцності:

У віці 3 діб - $180\text{кг}/\text{см}^2$,

У віці 7 діб - $290\text{кг}/\text{см}^2$,

У віці 28 діб - $403\text{кг}/\text{см}^2$,

що відповідає портландцементу марки М400.

Із змішувача готове змішане гідралічне в'язуче подається до місця використання, наприклад за допомогою бетоновозів 21.

Приклад 2

Готують сировинну суміш, до складу якої входять

Відходи вуглезбагачення із зольністю 80% - 820кг

Негашене вапно - 180кг

При цьому сума оксидів, в %: $\text{SiO}_2+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ дорівнювала 81,6%.

В результаті випалу та наступного плавлення одержують 40кг відновленого заліза та 780кг шлаку наступного складу, %: SiO_2 - 46,3; CaO - 23,1; Al_2O_3 - 19,3; решта 11,3. При цьому $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2=0,5$, а $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,4$.

Після помелу до вказаної кількості чистого гідралічного в'язучого додавають 250кг розчину, який містить 35кг NaOH. В результаті одержують гідралічне в'язуче, яке характеризується наступними показниками міцності;

У віці 3 діб - 90кг/см²,

У віці 7 діб - 170кг/см²,

У віці 28 діб - 304кг/см²,

що відповідає портландцементу марки М300.

Приклад 3

Готують сировинну суміш наступного складу:

пісок 300кг

вапняк 200кг

червоний шлам Миколаївського

глиноземного заводу 500кг.

При цьому сума оксидів, %:

SiO₂+CaO+MgO+Al₂O₃+FeO+Fe₂O₃ дорівнювала 84,1%.

Із 100кг сировинної суміші одержують 210кг залізовмісного продукту у вигляді феросиліцію та 650кг розплавленого шлаку наступного складу %:

SiO₂ - 24,6; CaO - 33,1; Al₂O₃ - 14,2; MgO - 7,5 решта 20,6.

При цьому (CaO+MgO)/SiO₂=1,7, а Al₂O₃/SiO₂=0,6.

Після грануляції шлаку та його помелу до нього додають 1300кг червоного шламу. Суміш перемішують, потім додають до неї 680л чистої води. В результаті одержують змішане гідралічне в'язуче, яке характеризується наступними показниками міцності;

У віці 3 діб - 75кг/см²,

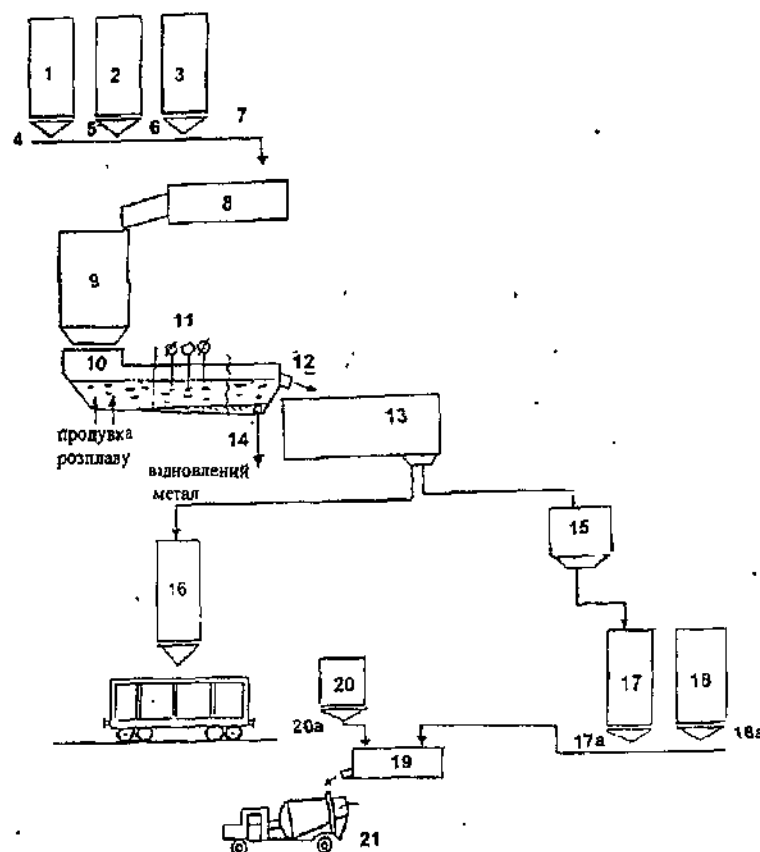
У віці 7 діб - 180кг/см²,

У віці 28 діб - 310кг/см²,

що відповідає портландцементу марки М300

Із змішувача готове змішане гідралічне в'язуче подається до місця використання, наприклад за допомогою бетоновозів 21.

Таким чином спосіб, що заявляється, дозволяє знизити енергоємність готової продукції, підвищити якість одержаного в'язучого та значно зменшити забруднення навколишнього середовища.



Фіг.

