

**(19) C2 (11) 104686 (13) UA**

(98) ТОВ ФПП "Федорова та партнери", п/с 52, м. Київ, 01054

(85) 2013-04-25

(74) Гренчук Сергій Рудольфович, (UA)

(45) [2014-02-25]

(43) [2013-06-10]

(24) 2014-02-25

(22) 2011-09-20

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а201300745

(46) 2021-12-08

(86) 2011-09-20 PCT/CN2011/079895

(30) 201010293061.3 2010-09-27 CN

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИСТОВОГО НЕОРГАНІЧНОГО НЕМЕТАЛІЧНОГО МАТЕРІАЛУ З ВИКОРИСТАННЯМ РОЗПЛАВЛЕНОГО ШЛАКУ СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИСТОВОГО неорганического неметаллического материала С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ расплавленного ШЛАКА method for manufacturing a planar inorganic non-metallic material using a molten slag

(56) CN 101698568 A; 28.04.2010 2 CN 101259987 A; 10.09.2008 2 CN 1923741 A; 07.03.2007 2 CN 101318787 A; 10.12.2008 2

(71) CN ШАНДОНГ КОКИНГ ГРУП КО., ЛТД. CN ШАНДОНГ КОКИНГ ГРУП КО., ЛТД. CN SHANDONG COKING GROUP CO., LTD.

(72) CN Ван Цінтао CN Ван Цинтао CN Wang, Qingtao CN Юй Сяньцзин CN Юй Сяньцзин CN Yu, Xianjin CN Чжао Сінь CN Чжао Синь CN Zhao, Xin CN Гун Бенькуй CN Гун Бенькуй CN Gong, Benkui CN Вей Чженься CN Вей Чженься CN Wei, Zhenxia CN Лі Юеюнь CN Ли Юеюнь CN Li, Yueyun CN Мін Дзюнь CN Мин Дзюнь CN Ming, Jun

(73) CN ШАНДОНГ КОКИНГ ГРУП КО., ЛТД. CN ШАНДОНГ КОКИНГ ГРУП КО., ЛТД. CN SHANDONG COKING GROUP CO., LTD.

Способ изготовления листового неорганического неметаллического материала с использованием расплавленного шлака, который включает: введение расплавленного шлака в накопитель для сохранения тепла и модификации, где температуру расплавленного шлака поддерживают на уровне 1450-1600 °С, и модификацию его вязкости и/или цвета в соответствии с техническими требованиями к продукту, производящих, введение модифицированного расплавленного шлака в печь, где осуществляют процесс флотации с использованием олова или сплава олова в качестве носителя, формирование из этого модифицированного расплавленного шлака листового неорганического неметаллического материала и выгрузки листового неорганического неметаллического материала при 1000-1300 °С, и выдержку листового неорганического неметаллического материала при 600-900 °С в течение 0,5-2 часов в невозобновляемой атмосфере с последующим постепенным охлаждением листового неорганического неметаллического материала до комнатной температуры в пределах 1-2 часов. Предложен энергосберегающий и эффективный способ полной утилизации шлака доменных печей. Получаемый листовый неорганический неметаллический материал имеет такие характеристики, как стабильную окраску, стойкость к истиранию, устойчивость к давлению, сильные адгезивные свойства, низкий коэффициент расширения и низкий коэффициент усадки.

Спосіб виготовлення листового неорганічного неметалічного матеріалу з використанням розплавленого шлаку, який включає: введення розплавленого шлаку в накопичувач для збереження тепла і модифікації, де температуру розплавленого шлаку підтримують на рівні 1450-1600 °С, і модифікація його в'язкості та/або кольору у відповідності до технічних вимог до продукту, що виробляють, введення модифікованого розплавленого шлаку в піч, де здійснюють процес флотажі з використанням олова або сплаву олова в якості носія, формування з цього модифікованого розплавленого шлаку листового неорганічного неметалічного матеріалу і вивантаження листового неорганічного неметалічного матеріалу при 1000-1300 °С, і витримку листового неорганічного неметалічного матеріалу при 600-900 °С впродовж 0,5-2 годин в невідновлювальній атмосфері з наступним поступовим охолодженням листового неорганічного неметалічного матеріалу до кімнатної температури в межах 1-2 годин. Запропоновано енергозберігаючий і ефективний спосіб повної утилізації шлаку доменних печей. Отримуваний листовий неорганічний неметалічний матеріал має такі характеристики, як стабільне забарвлення, стійкість до стирання, стійкість до тиску, сильні адгезивні властивості, низький коефіцієнт розширення і низький коефіцієнт усадки.

A method for manufacturing a planar inorganic non-metallic material using a molten slag. The method comprises these steps: feeding the molten slag into a thermal insulated conditioning pool and maintaining the temperature of the molten slag between 1,450 °C and 1,600 °C; modifying the color and/or the viscosity on the basis of the requirements of a product to be manufactured; feeding the conditioned molten slag into a float process production pool where tin or a tin alloy is used as a carrier; removing at a temperature between 1,000 °C and 1,300 °C from the float process production pool the planar inorganic non-metallic material acquired via a float process; thermally insulating the planar inorganic non-metallic material at a temperature between 600 °C and 900 °C in a non-reductive atmosphere for a period of 0,5 to two hours, and then cooling gradually to room temperature within one to two hours to acquire the planar inorganic non-metallic material. The method provides an energy conserving and high efficiency way of utilizing blast furnace slag, the planar inorganic non-metallic material is characterized by color stability, wear resistance, pressure resistance, non-flakiness, a low expansion coefficient, and a low shrinkage rate.

1. Спосіб виготовлення листового неорганічного неметалічного матеріалу з використанням розплавленого шлаку, який включає:

введення розплавленого шлаку в накопичувач для збереження тепла і модифікації, де температуру розплавленого шлаку підтримують на рівні 1450-1600 °С і здійснюють модифікацію його в'язкості та/або кольору у відповідності до технічних вимог до продукту, що виробляють,

введення модифікованого розплавленого шлаку в піч, де здійснюють процес флотажі з використанням олова або сплаву олова як носія, формування з цього модифікованого розплавленого шлаку листового неорганічного неметалічного матеріалу і вивантаження листового неорганічного неметалічного матеріалу при 1000-1300 °С, і

витримку листового неорганічного неметалічного матеріалу при 600-900 °С впродовж 0,5-2 годин в невідновлювальній атмосфері з наступним поступовим охолодженням листового неорганічного неметалічного матеріалу до кімнатної температури в межах 1-2 годин,

де розплавлений шлак містить 10-40 мас. %  $Al_2O_3$ , 5-25 мас. %  $MgO$ , 10-50 мас. %  $SiO_2$ , 10-40 мас. %  $CaO$ , 0,1-5 мас. %  $TiO_2$ , 0,1-5 мас. %  $FeO$  і 0,1-5 мас. %  $MnO$ .

2. Спосіб за п. 1, в якому розплавлений шлак містить 10-20 мас. %  $Al_2O_3$ , 5-10 мас. %  $MgO$ , 20-35 мас. %  $SiO_2$ , 20-30 мас. %  $CaO$ , 0,1-5 мас. %  $TiO_2$ , 0,1-5 мас. %  $FeO$  і 0,1-5 мас. %  $MnO$ .

3. Спосіб за п. 1, в якому листовий неорганічний неметалічний матеріал охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 5-10 °С за хвилину.

4. Спосіб за п. 1 або 2, в якому модифікатор в'язкості є щонайменше одним з: глини, каоліну, магнітного залізняку, гончарної глини, польового шпату і кварцового піску і додають в кількості 5-20 мас. % від маси розплавленого шлаку.

5. Спосіб за п. 1 або 2, в якому модифікатор кольору є щонайменше одним з: оксидів  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Fe$  і рідкоземельних елементів, порошкових руд, які містять ці оксиди, або промислових відходів, які містять ці оксиди, і додають в кількості 0-5 мас. % від маси розплавленого шлаку.

6. Спосіб за п. 1 або 2, де розплавленим шлаком є розплавлений шлак, безпосередньо вивантажений з металургійного реактора, або переплавлений шлак.

## Галузь техніки

Даний винахід належить до галузі неорганічного неметалічного матеріалу, а конкретніше - способу виготовлення листового неорганічного неметалічного матеріалу з використанням розплавленого шлаку.

## Рівень техніки

Чорна металургія виробила величезну кількість відвального шлаку, який може бути важко переробити для комплексного використання. Існуючий відвальний шлак вже став основним винуватцем забруднення оточуючого середовища і тим чинником, який обмежує розвиток металургійної промисловості. В сучасній промисловості видалення відвального шлаку загалом здійснюється наступним чином: вивантаження шлаку з печі при 1500-1600 °С, охолодження шлаку за допомогою води (відоме на практиці як "гасіння водою"), підбір і сушка шлаку та переробка висушеного шлаку на порошки для використання у виробництві цементу. Однак вищеописаний процес може бути здійснений тільки з частиною відвального шлаку. Більше того, вказаний процес може давати стічні води та скидний газ і, що гірше, - велика кількість фізичного тепла, яке міститься в шлаку доменних печей, втрачається і може спричинювати подальше забруднення оточуючого середовища.

Оскільки сучасне виробництво і наукові дослідження у відношенні шлаку доменних печей базуються на відвальному шлаку, обробленому шляхом гасіння водою, споживання свіжої води для охолодження відвального шлаку не може бути зменшене і теплова енергія, що міститься в розплавленому шлаку, використовується неефективно. Більше того, тут можуть утворюватись вторинні відходи і не весь відвальний шлак може бути оброблений і утилізований.

Відповідно, бажано розробити спосіб ефективної утилізації величезної кількості відвального шлаку.

## Суть винаходу

Метою даного винаходу було розробити спосіб виготовлення листового неорганічного неметалічного матеріалу шляхом прямої модифікації розплавленого шлаку і використання процесу флотації.

Для досягнення означеної мети один аспект даного винаходу пропонує спосіб виготовлення листового неорганічного неметалічного матеріалу з використанням розплавленого шлаку, який включає: введення розплавленого шлаку в накопичувач для збереження тепла і модифікації, де температура розплавленого шлаку підтримується на рівні 1450-1600 °С, і модифікацію в'язкості та/або кольору розплавленого шлаку у відповідності до технічних вимог до продукту, що виробляється; введення модифікованого розплавленого шлаку в піч, де здійснюється процес флотації з використанням олова або сплаву олова в якості носія, формування з цього модифікованого розплавленого шлаку листового неорганічного неметалічного матеріалу і вивантаження листового неорганічного неметалічного матеріалу при 1000-1300 °С; підтримання листового неорганічного неметалічного матеріалу при 600-900 °С впродовж 0,5-2 годин в не відновлювальній атмосфері з наступним поступовим охолодженням листового неорганічного неметалічного матеріалу до кімнатної температури в межах 1-2 годин, де розплавлений шлак містить 10-40 мас. %  $Al_2O_3$ , 5-25 мас. %  $MgO$ , 10-50 мас. %  $SiO_2$ , 10-40 мас. %  $CaO$ , 0,1-5 мас. %  $TiO_2$ , 0,1-5 мас. %  $FeO$  і 0,1-5 мас. %  $MnO$ . Точніше, швидкість охолодження переважно може становити 5-10 °С за хвилину.

В одному варіанті здійснення даного винаходу розплавлений шлак може містити 10-20 мас. %  $Al_2O_3$ , 5-10 мас. %  $MgO$ , 20-35 мас. %  $SiO_2$ , 20-30 мас. %  $CaO$ , 0,1-5 мас. %  $TiO_2$ , 0,1-5 мас. %  $FeO$  і 0,1-5 мас. %  $MnO$ .

В одному варіанті здійснення даного винаходу модифікатором в'язкості може бути принаймні щось одне з глини, каоліну, магнітного залізняку, гончарної глини, польового шпату і кварцового піску, і додається такий модифікатор в'язкості в кількості 5-20 мас. % від маси розплавленого шлаку. Модифікатором кольору може бути щонайменше один з оксидів  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Fe$  і рідкоземельних елементів, порошок руди, які містять ці оксиди, або промислові відходи, які містять ці оксиди, і додається такий модифікатор кольору в кількості 0-5 мас. % від маси розплавленого шлаку.

В одному варіанті здійснення даного винаходу розплавлений шлак є розплавленим шлаком, безпосередньо вивантаженим з металургійного реактора, або переплавленим шлаком.

## Докладний опис винаходу

Далі варіанти здійснення даного винаходу будуть описані докладно.

Розплавлений шлак доменної печі є відходом виробництва чавуну в доменних печах, який містить 10-40 мас. %  $Al_2O_3$ , 5-25 мас. %  $MgO$ , 10-50 мас. %  $SiO_2$  і 10-40 мас. %  $CaO$ , а також невелику кількість  $FeO$ ,  $S$ ,  $MnO$ ,  $S$  і т.п., і температура якого коливається в межах від 1350 до 1480 °С. Переважно, розплавлений шлак доменної печі містить 10-20 мас. %  $Al_2O_3$ , 5-10 мас. %  $MgO$ , 20-35 мас. %  $SiO_2$  і 20-30 мас. %  $CaO$ , а також невелику кількість  $FeO$ ,  $S$ ,  $MnO$ ,  $S$  і т.п.

В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується спосіб виготовлення листового неорганічного неметалічного матеріалу з використанням розплавленого шлаку, і цей розплавлений шлак може містити 10-40 мас. %  $Al_2O_3$ , 5-25 мас. %  $MgO$ , 10-50 мас. %  $SiO_2$ , 10-40 мас. %  $CaO$ , 0,1-5 мас. %  $TiO_2$ , 0,1-5 мас. %  $FeO$  і 0,1-5 мас. %  $MnO$ . Переважно, розплавлений шлак може містити 10-20

мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5-10 мас. %  $\text{MgO}$ , 20-35 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 20-30 мас. %  $\text{CaO}$ , 0,1-5 мас. %  $\text{TiO}_2$ , 0,1-5 мас. %  $\text{FeO}$  і 0,1-5 мас. %  $\text{MnO}$ . Такий розплавлений шлак може бути розплавленим шлаком, який вивантажується безпосередньо з металургійного реактора, або переплавленим шлаком. У відповідності до даного винаходу, розплавлений шлак, вивантажений з доменної печі, може використовуватись безпосередньо, завдяки чому не тільки заощаджується споживання енергії на розплавлення вихідного матеріалу, а й усуваються витрати води на охолодження шлаку доменної печі шляхом гасіння водою і утворення вторинних відходів.

У способі за цим винаходом температура розплавленого шлаку в накопичувачі для збереження тепла і модифікації контролюється в межах від 1450 до 1600 °С. Як саме модифікувати розплавлений шлак, визначається в залежності від властивостей і кольору продукту, який виготовляється, причому така модифікація включає регулювання в'язкості та/або кольору.

Більш конкретно, модифікатором в'язкості може бути принаймні щось одне з глини, каоліну, магнітного залізняку, гончарної глини, польового шпату і кварцового піску. Модифікатором кольору може бути щонайменше один з оксидів  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$  і  $\text{Fe}$ , такий як  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і т.п., порошкові руди, які містять ці оксиди, або промислові відходи, які містять ці оксиди, такі як пуста порода після видобутку вугілля і червоний шлам. Модифікатор кольору додається в кількості 0-5 мас. % від маси розплавленого шлаку.

Потім модифікований розплавлений шлак вводиться в піч для процесу флотації з використанням олова або сплаву олова в якості носія, в якій формується листовий неорганічний неметалічний матеріал. Цей листовий неорганічний неметалічний матеріал, сформований в процесі флотації, вивантажується з печі для процесу флотації при температурі 1000-1300 °С.

Листовий неорганічний неметалічний матеріал підтримується при температурі 600-900 °С впродовж 0,5-2 годин в не відновлювальній атмосфері, а потім поступово охолоджується до кімнатної температури в межах 1-2 годин, щоб отримати кінцевий листовий неорганічний неметалічний матеріал; при цьому швидкість охолодження може становити 5-10 °С за хвилину. Надто висока швидкість охолодження може призвести до такого дефекту, як макроскопічні тріщини або мікроскопічні тріщини, тоді як низька швидкість охолодження буде знижувати продуктивність.

Далі будуть докладно описані приклади здійснення даного винаходу.

#### Приклад 1

Розплавлений шлак, який містить 15 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 мас. %  $\text{MgO}$ , 30 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 35 мас. %  $\text{CaO}$ , 1 мас. %  $\text{TiO}_2$ , 2 мас. %  $\text{FeO}$  і 2 мас. %  $\text{MnO}$ , було використано в якості вихідного матеріалу. До розплавленого шлаку з температурою 1600 °С додали кварцовий пісок в кількості 20 мас. % від маси розплавленого шлаку для регулювання в'язкості і складу розплавленого шлаку. В цьому прикладі модифікатор кольору не додавався. Потім модифікований розплавлений шлак ввели в піч для процесу флотації з використанням олова або сплаву олова в якості носія для формування листового неорганічного неметалічного матеріалу, який потім було вивантажено з печі при температурі 1300 °С. Після цього листовий неорганічний неметалічний матеріал підтримували при 900 °С впродовж 2 годин в не відновлювальній атмосфері, а потім поступово охолодили до кімнатної температури за 2 години, щоб отримати бажаний листовий неорганічний неметалічний матеріал, який має бажаний розмір і колір.

#### Приклад 2

Розплавлений шлак, який містить 14 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17 мас. %  $\text{MgO}$ , 28 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 32 мас. %  $\text{CaO}$ , 1,5 мас. %  $\text{TiO}_2$ , 4 мас. %  $\text{FeO}$  і 3,5 мас. %  $\text{MnO}$ , було використано в якості вихідного матеріалу. До розплавленого шлаку з температурою 1500 °С додали магнітний залізняк в кількості 15 мас. % від маси розплавленого шлаку для регулювання в'язкості і складу розплавленого шлаку. Далі до розплавленого шлаку додали червоний оксид заліза в кількості 5 мас. % від маси розплавленого шлаку, щоб відрегулювати його колір. Потім модифікований розплавлений шлак ввели в піч для процесу флотації з використанням олова або сплаву олова в якості носія для формування листового неорганічного неметалічного матеріалу, який потім було вивантажено з печі при температурі 1200 °С. Після цього листовий неорганічний неметалічний матеріал витримали при 850 °С впродовж 1,5 години в не відновлювальній атмосфері, а потім поступово охолодили до кімнатної температури за 2 години, щоб отримати бажаний листовий неорганічний неметалічний матеріал, який має бажаний розмір і колір.

#### Приклад 3

Розплавлений шлак, який містить 15 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 мас. %  $\text{MgO}$ , 30 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 35 мас. %  $\text{CaO}$ , 1 мас. %  $\text{TiO}_2$ , 2 мас. %  $\text{FeO}$  і 2 мас. %  $\text{MnO}$ , було використано в якості вихідного матеріалу. До розплавленого шлаку з температурою 1450 °С додали гончарну глину в кількості 5 мас. % від маси розплавленого шлаку для регулювання в'язкості і складу розплавленого шлаку. Далі до розплавленого шлаку додали червоний оксид заліза в кількості 2 мас. % від маси розплавленого шлаку, щоб відрегулювати його колір. Потім модифікований розплавлений шлак ввели в піч для процесу флотації з використанням олова або сплаву олова в якості носія для формування листового неорганічного

неметалічного матеріалу, який потім було вивантажено з печі при температурі 1000 °С. Після цього листовий неорганічний неметалічний матеріал витримали при 700 °С впродовж 2 годин в не відновлювальній атмосфері, а потім поступово охолодили до кімнатної температури за 1,5 години, щоб отримати бажаний листовий неорганічний неметалічний матеріал, який має бажаний розмір і колір.

#### Приклад 4

Розплавлений шлак, який містить 14 мас. %  $Al_2O_3$ , 17 мас. %  $MgO$ , 28 мас. %  $SiO_2$ , 32 мас. %  $CaO$ , 1,5 мас. %  $TiO_2$ , 4 мас. %  $FeO$  і 3,5 мас. %  $MnO$ , було використано в якості вихідного матеріалу. До розплавленого шлаку з температурою 1500 °С додали глину в кількості 12 мас. % від маси розплавленого шлаку для регулювання в'язкості і складу розплавленого шлаку. Далі до розплавленого шлаку додали червоний оксид заліза в кількості 1 мас. % від маси розплавленого шлаку, щоб відрегулювати його колір. Потім модифікований розплавлений шлак ввели в піч для процесу флотації з використанням олова або сплаву олова в якості носія для формування листового неорганічного неметалічного матеріалу, який потім було вивантажено з печі при температурі 1200 °С. Після цього листовий неорганічний неметалічний матеріал витримали при 600 °С впродовж 0,5 години в не відновлювальній атмосфері, а потім поступово охолодили до кімнатної температури за 1 години, щоб отримати бажаний листовий неорганічний неметалічний матеріал, який має бажаний розмір і колір.

Спосіб виготовлення листового неорганічного неметалічного матеріалу з використанням розплавленого шлаку у відповідності до варіантів здійснення даного винаходу має наступні переваги:

- 1) Запропоновано енергозберігаючий і ефективний спосіб повної утилізації шлаку доменних печей;
- 2) Розплавлений шлак, вивантажений з доменної печі, використовується безпосередньо, завдяки чому не тільки заощаджується споживання енергії на розплавлення вихідного матеріалу, а й усуваються витрати води на охолодження шлаку доменної печі шляхом гасіння водою і утворення вторинних відходів; і
- 3) Отримуваний листовий неорганічний неметалічний матеріал має такі характеристики, як стабільне забарвлення, стійкість до стирання, стійкість до тиску, сильні адгезивні властивості, низький коефіцієнт розширення і низький коефіцієнт усадки.

Крім того, спосіб виготовлення листового неорганічного неметалічного матеріалу з використанням розплавленого шлаку у відповідності до варіантів здійснення даного винаходу вирішує наступні проблеми: 1) температура є високою, так що необхідно реконструювати процес і устаткування; і 2) в'язкість розплавленого шлаку значно нижча, ніж в'язкість розплавленого скла, так що до нього необхідно додавати модифікатор в'язкості, такий як двоокис кремнію.

Листовий неорганічний неметалічний матеріал, виготовлений за допомогою процесу флотації з використанням розплавленого шлаку у відповідності до варіантів здійснення даного винаходу, може бути застосований для декоративної обробки і облаштування будівель, майданчиків і стін. До того ж, шляхом обробки незатверділого продукту можна отримувати різноманітні художні вироби.

Даний винахід не обмежується наведеними варіантами здійснення і допускає різні модифікації і зміни без відходу від об'єму цього винаходу.