



(19) **UA** (11) **74 174** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 04B 5/06, C 21B 3/06, C 21C 5/36, C 22B 7/04**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2002075484, 18.01.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.11.2005

(30) Приоритет: 28.01.2000 АТ GM 62/2000

(46) Дата публикации: 15.11.2005

(86) Заявка РСТ:
РСТ/АТ01/00013, 20010118

(72) Изобретатель:

Эдлингер Альфред, АТ

(73) Патентовладелец:

ХОЛЦИМ ЛТД., СН

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПУЦЦОЛАНОВЫХ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИЗ СТАЛЬНЫХ ШЛАКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ВАННЫ МЕТАЛЛА

(57) Реферат:

Изобретение касается способа изготовления пуццолановых или гидравлических вяжущих для цементной промышленности из основных оксидных шлаков, в частности стальных шлаков, с применением ванны с расплавленным металлом для восстановления оксидов металлов в шлаках, при котором значения основности жидких шлаков перед восстановлением устанавливают на 0,1-0,5 ниже значения основности (CaO/SiO_2) конечного продукта путем добавления кислых

корректирующих веществ, например кварцевого песка и/или доменных шлаков, и/или корректирующих веществ, которые содержат SiO_2 .

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 11, 15.11.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **74 174** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 04B 5/06, C 21B 3/06, C 21C 5/36, C 22B 7/04**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2002075484, 18.01.2001
(24) Effective date for property rights: 15.11.2005
(30) Priority: 28.01.2000 AT GM 62/2000
(46) Publication date: 15.11.2005
(86) PCT application:
PCT/AT01/00013, 20010118

(72) Inventor:
Edlinger Alfred, AT
(73) Proprietor:
HOLCIM LTD., CH

(54) a method for the production of pozzolanic BINDERS for the cement industry from steel slags, using reducing metal bath

(57) Abstract:

The invention concerns a method for the production of pozzolanic or hydraulic binders for the cement industry from basic oxidic slags, especially steel slags, using a metal bath for reducing metal oxides in the slags. According to said method, the basicity of the liquid slags is adjusted, prior to reduction, to a value that is 0.1 to 0.5 lower than the basicity value (CaO/SiO_2) of the target slag by adding acid correction

materials such as silica sand and/or blast furnace slag and/or correction materials containing SiO_2 .

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 11, 15.11.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **74 174** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 04B 5/06, C 21B 3/06, C 21C 5/36, C 22B 7/04**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2002075484, 18.01.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.11.2005

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 28.01.2000 AT GM 62/2000

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.11.2005

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
РСТ/АТ01/00013, 20010118

(72) Винахідник(и):
Едлінгер Альфред , АТ

(73) Власник(и):
ХОЛЦІМ ЛТД., СН

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ПУЦОЛАНОВИХ В'ЯЖУЧИХ ДЛЯ ЦЕМЕНТНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ЗІ СТАЛЬНИХ ШЛАКІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ ВАННИ МЕТАЛУ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу виготовлення пуцоланових або гідралічних в'язучих для цементної промисловості з основних оксидних шлаків, зокрема сталевих шлаків, з використанням ванни з розплавленим металом для відновлення оксидів металів у шлаках, при якому значення

основності рідких шлаків перед відновленням встановлюють на 0,1-0,5 нижче значення основності (CaO/SiO_2) кінцевого продукту шляхом додавання кислих коригувальних речовин, наприклад кварцового піску та/або доменних шлаків, та/або коригувальних речовин, які містять SiO_2 .

Опис винаходу

Винахід стосується способу виготовлення пуцоланових або гідралічних в'язучих для цементної промисловості з основних оксидних шлаків.

З патенту EP 66930 B1 відомий спосіб, згідно з яким сталеві шлаки відновлюють із застосуванням чавуна, зокрема вуглецю, який міститься в чавуні, що, по-перше, обумовлює окислювання ванни з розплавленим чавуном, і одночасно відновлення оксиду заліза зі сталевих шлаків до заліза і попадання його до ванни розплавленого металу. Оксидні шлаки і, особливо, шлаки сталеплавильних цехів мають у залежності від вмісту оксидів металів і їхньої основності більш-менш високу в'язкість, внаслідок чого необхідні відносно високі температури, щоб підтримувати відповідний рідко-текучий стан шлаку. Якщо такі шлаки, крім цього, за допомогою відповідних в'язучих речовин довести до складу, який має інтерес для цементної промисловості, то це найчастіше будуть шлаки, які при звичайних температурах внаслідок утворення великої кількості СО з вуглецю ванни схильні до посиленого спінення. Якщо виникають таким чином піни стабільні, то це приводить до зменшеного обміну речовин між металом і шлаком і тим самим до помітного зниження швидкості реакції, внаслідок чого істотно збільшується час обробки. Якщо одночасно працюють з відносно високим вмістом вуглецю у ванні розплавленого металу, то це може привести до особливо бурхливих реакцій на поверхні розподілу, що може обумовити сильне спінення, а також небажаний викид шлаків.

Метою винаходу є зниження початкової швидкості реакції і часу обробки при переробці таких основних оксидних шлаків і одночасно надійне і швидке перетворення, зокрема, відновлення металів у шлаку при більш низьких температурах.

Суть способу для вирішення цієї задачі згідно з винаходом полягає в тому, що за допомогою добавок кислих присадок, як, наприклад, кварцового піску та/або доменних шлаків та/або коригувальних речовин, що містять SiO_2 , до відновлення встановлюють значення основності рідких шлаків, що на 0,1 до 0,5 нижче значення основності (CaO/SiO_2) кінцевого продукту. Внаслідок зниження основності рідких шлаків до порівняно низьких значень і особливо значень більш низьких, ніж бажані для застосування у технології виробництва цементу, рідко-текучий шлак, у якого схильність до спінення невелика, може бути безпосередньо отриманий і при більш низьких температурах. У результаті зниження основності і зв'язаним з цим зниженням в'язкості в залежності від температури швидкість реакції помітно підвищується, і тим самим досягається більш швидке перетворення, при якому особливо оксиди заліза і марганцю швидко відновлюються до металевих заліза і металевих магнію. Так само відновлюються оксиди хрому, нікелю, ванадію та інших металів. При зменшенні вмісту оксидів металів зменшується природно і перетворення вуглецю, так що небезпека спінення шлаків істотно знижується. Коли додають відповідні кількості Al_2O_3 , додатково знижується в'язкість, і достатньо меншого зниження основності для досягнення бажаної швидкості реакції.

Перевагою способу згідно з винаходом є те, що процес проводять так, що наприкінці фази відновлення або поблизу неї встановлюють бажану цільову основність шлаків між 1,1 і 1,5. У результаті зменшеного перетворення вуглецю і зменшеної внаслідок цього схильності до спінення, наприкінці реакції можна встановити кращу для технології виробництва цементу цільову основність, причому цю добавку можна вводити у конвертер, у якому відбувається відновлення сталевих шлаків.

Для встановлення кращого для технології виробництва цементу складу шлаків поряд із встановленням цільової основності на значення між 1,1 та 1,5, бажано, як правило, і підвищення вмісту Al_2O_3 , причому для цього можна додавати, наприклад, боксит. Для швидкого перетворення у фазі відновлення вигідно, коли і в'язучі, що містять Al_2O_3 , додаються також на початку обробки, причому переважно це здійснюється таким чином, щоб в'язучі, що містять Al_2O_3 , такі, як, наприклад, боксит, щонайменше частково додавалися до початку відновлення шлаків.

Завдяки додаванню частини кількості присадок, необхідних для регулювання вмісту Al_2O_3 перед відновленням, досягається надійне перемішування в шлаку при одночасному зниженні в'язкості шлаків під час процесу реакції, причому бажано, щоб ця частина складала від половини до трьох чвертей необхідних добавок, що містять присадки Al_2O_3 .

Особливо просто можна встановити цільове значення основності шляхом додавання негашеного вапна та/або коригувальних речовин, що містять CaO .

Зниження в'язкості до значень, близьких до нейтральної точки, перед відновленням дає особливі переваги щодо терміну служби неосновного вогнетривкого облицювання.

Перевагою способу згідно з винаходом є те, що процес проводять так, що цільову основність регулюють від моменту часу, коли вміст оксидів металів і особливо сума вмістів оксидів заліза, марганцю, хрому, нікелю і ванадію в шлаку стає нижче 3,5% мас. Після зниження вмісту оксидів металів до значень нижче 3,5% мас, як згадано вище, внаслідок істотно меншого перетворення вуглецю у ванні, можна практично уникнути спінення, так, що починаючи з цього моменту, можна додавати присадки, що потрібні для регулювання основності і складу, необхідного для технології виробництва цементу, без негативних наслідків для здійснення цього даного способу.

Нижче винахід докладніше роз'яснюється на основі прикладу здійснення способу.

Приклад 1.

У конвертер до 10 тонн чавуна завантажили 3 тонни шлаку такого складу:

Шлак	
	мас. %

CaO	45,1
SiO ₂	15,6
Al ₂ O ₃	3,3
MgO	6,7
TiO ₂	1,1
FeO	25,7
MnO	2,5
CaO/SiO ₂	2,9

На ванну з металом під час процесу відновлення подали вуглець у формі носіїв вуглецю. Шляхом додавання вугілля і кисню забезпечували температуру, необхідну для підтримки рідкого стану шлаку, і встановлювали необхідний потенціал відновлення. Основність шлаків знижували шляхом вдування 770кг кварцового піску до значення 1,1 і додали 494кг бокситу. При цьому утворився шлак, що на початку відновлення розплаву мав такий склад:

Склад шлаку перед відновленням розплаву	
	мас. %
CaO	35,5
SiO ₂	32,2
Al ₂ O ₃	9,4
MgO	5,5
TiO ₂	0,4
FeO	15,4
MnO	1,6
CaO/SiO ₂	1,1

Наприкінці фази відновлення, у якій вміст Fe можна було знизити від 15,4% мас. до значень нижче 1% мас. і вміст оксиду марганцю зменшити наполовину, бажаний склад шлаків установлювали шляхом додавання 265кг негашеного вапна і 330кг бокситу. У цілому відносно низький вміст оксидів металів, приблизно 1,7% мас, і низький ступінь перетворення вуглецю у ванні у монооксид вуглецю і діоксид вуглецю наприкінці фази відновлення перешкождали у цей момент спіненню до кінця обробки. Склад отриманого шлаку, що відрізняється винятковими властивостями для технології виробництва цементу, був такий:

Склад шлаку після відновлення розплаву	
	мас. %
CaO	44,7
SiO ₂	34,5
Al ₂ O ₃	14,5
MgO	4,3
TiO ₂	0,3
FeO	0,8
MnO	0,9
CaO/SiO ₂	1,3

Тим самим у цілому в рамках цього способу основність шлаків знижувалася до значення на 0,2 нижче цільової основності, завдяки чому надійно запобігалася спінення і небажаний викид шлаків.

Приклад 2:

У конвертер до 10 тонн чавуна завантажили 4 тонни шлаку такого складу:

Шлак	
	мас. %
CaO	47,8
SiO ₂	26,3
Al ₂ O ₃	5,9
MgO	8,9
TiO ₂	1,3
FeO	1,7
MnO	1,4
Cr ₂ O ₃	6,7

CaO/SiO ₂	1,8
----------------------	-----

Вказаний шлак шляхом введення вугілля і кисню використали у процесі відновлення розплаву.

Однак перед цим хімію шлаку змінювали таким чином, щоб знизилася в'язкість. Це здійснювали шляхом добавки 867кг кварцового піску і 980кг бокситу.

Одночасно завдяки контакту шлаку, що містить оксиди металів, з ванною розплавленого заліза, що містить вуглець, відбувалася реакція відновлення.

Обидва ефекти (встановлення основності і вмісту Al₂O₃, а також відновлення, яке починалось) призводили до такого складу перед початком власне відновлення розплаву:

Склад шлаку перед відновленням розплаву	
	мас. %
CaO	35,6
SiO ₂	35,8
Al ₂ O ₃	14,1
MgO	6,7
TiO ₂	1,4
FeO	1,3
MnO	1,0
Cr ₂ O ₃	4,1
CaO/SiO ₂	1,0

Після закінчення фази відновлення необхідний кінцевий склад шлаків отримували шляхом додавання 828кг негашеного вапна і 237кг бокситу.

Склад отриманого шлаку був таким:

Склад шлаку після відновлення розплаву	
	мас. %
CaO	45,0
SiO ₂	31,4
Al ₂ O ₃	14,4
MgO	5,9
TiO ₂	1,3
FeO	1,1
MnO	0,8
Cr ₂ O ₃	0,03
CaO/SiO ₂	1,4

Формула винаходу

1. Спосіб одержання пуцоланових або гідралічних в'язучих для цементної промисловості з основних оксидних шлаків, зокрема сталевих шлаків, який включає відновлення оксидів металів шлаків із застосуванням ванни розплавленого металу, який відрізняється тим, що перед відновленням встановлюють значення основності рідких шлаків нижче значень основності (CaO/SiO₂) шлаку, яку необхідно одержати, на величину від 0,1 до 0,5 шляхом додавання кислих в'язучих коригувальних речовин.

2. Спосіб за пунктом 1, який відрізняється тим, що як кислі в'язучі коригувальні речовини використовують кварцовий пісок та/або речовини, що містять SiO₂.

3. Спосіб за пунктом 1 або 2, який відрізняється тим, що основність шлаків наприкінці або поблизу кінця відновлення встановлюють між 1,1 та 1,5.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який відрізняється тим, що перед відновленням шлаків щонайменше частково додають в'язучі речовини, що містять Al₂O₃, наприклад, боксит.

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що при додаванні Al₂O₃ для досягнення його вмісту до 12-15 мас. % основність знижується менше, ніж при менших вмістах Al₂O₃.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що після вказаного відновлення необхідну основність установлюють шляхом додавання негашеного вапна та/або коригувальних речовин, які містять CaO.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який відрізняється тим, що встановлення цільової основності здійснюють з моменту часу, у який вміст оксидів металів і особливо сума вмісту оксидів заліза, марганцю, хрому і ванадію в шлаку стає нижче 3,5 мас. %.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних

мікросхем", 2005, N 11, 15.11.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U A 7 4 1 7 4 C 2

U A 7 4 1 7 4 C 2