

(19) C2 (11) 104960 (13) UA

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

(85) 2013-04-25

(74) Гренчук Сергій Рудольфович, (UA)

(45) [2014-03-25]

(43) [2013-06-10]

(24) 2014-03-25

(22) 2011-09-20

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а201300747

(46) 2021-12-08

(86) 2011-09-20 PCT/CN2011/079894

(30) 201010293048.8 2010-09-27 CN

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ КАМ'ЯНОГО МАТЕРІАЛУ З ВИКОРИСТАННЯМ РОЗПЛАВЛЕНОГО ШЛАКУ СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕН
ИЯ КАМЕННОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСПЛАВЛЕННОГО ШЛАКА METHOD FOR MANUFACTURING STONE MATERIAL
USING MOLTEN SLAG

(56) CN 101698568 A; 28.04.2010 2 CN 101259987 A; 10.09.2008 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 Цінтао CN Wang, Qingtao CN Юй Сяньцзин CN Юй Сяньцзин CN Yu, Xianjin CN Чжао Сінь
CN Чжао Сінь 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 Лі Юеюнь CN Li, Yueyun CN Мін Дзюнь CN Мін 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 восстановленного каменного исходного материала с использованием расплавленного шлака, который включает: контролирование температуры расплавленного шлака на уровне 1400-1500 °С и осуществление процесса формования литьем расплавленного шлака; и выдержку сформированного литьем шлака при температуре 800-1000 °С в течение 1-5 часов в невозстановительной атмосфере и последующее постепенное охлаждение сформированного литьем шлака до комнатной температуры в пределах 2-5 часов, чтобы получить восстановленный каменный исходный материал. Предложен энергосберегающий и эффективный способ полной утилизации шлака доменных печей. Получаемый листовый неорганический неметаллический материал имеет такие характеристики, как стабильную окраску, стойкость к истиранию, стойкость к давлению, сильные адгезивные свойства, низкий коэффициент расширения и низкий коэффициент усадки.

Спосіб виготовлення відновленого кам'яного вихідного матеріалу з використанням розплавленого шлаку, який включає: контролювання температури розплавленого шлаку на рівні 1400-1500 °С і здійснення процесу формування литтям розплавленого шлаку; та витримку сформованого литтям шлаку при температурі 800-1000 °С впродовж 1-5 годин в невідновлювальній атмосфері і наступне поступове охолодження сформованого литтям шлаку до кімнатної температури в межах 2-5 годин, щоб отримати відновлений кам'яний вихідний матеріал. 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 reductive stone material using a molten slag. The method comprises these steps: controlling the molten slag at a temperature between 1,400 °C and 1,500 °C, and cast molding at a controlled temperature; thermally insulating the molded molten slag at a temperature between 800 °C and 1,000 °C in a non-reductive atmosphere for one to five hours, and then cooling gradually to room temperature within two to five hours to acquire the reductive stone material. The method provides an energy conserving and high efficiency way of utilizing blast furnace slag. The reductive stone material produced is characterized by color stability, wear resistance, pressure resistance, non-flakiness, a low expansion coefficient, and a low contractability rate.

1. Спосіб виготовлення відновленого кам'яного вихідного матеріалу з використанням розплавленого шлаку, який включає:

контролювання температури розплавленого шлаку на рівні 1400-1500 °С і здійснення процесу формування литтям розплавленого шлаку; та

витримку сформованого литтям шлаку при температурі 800-1000 °С впродовж 1-5 годин в невідновлювальній атмосфері і наступне поступове охолодження сформованого литтям шлаку до кімнатної температури в межах 2-5 годин, для одержання відновленого кам'яного вихідного матеріалу,

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 пунктом 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 пунктом 1 або 2, в якому перед процесом формування литтям при контрольованій температурі розплавлений шлак вводиться в накопичувач для збереження тепла і модифікації, і температура розплавленого шлаку підтримується на рівні 1450-1600 °С для регулювання складу та/або кольору розплавленого шлаку у відповідності до технічних вимог до продукту, що виробляється.

4. Спосіб за пунктом 3, в якому модифікатор складу є принаймні чимось одним з глини, каоліну, магнітного залізняку, гончарної глини, польового шпату і кварцового піску і додається в кількості 0-10 мас. % від маси розплавленого шлаку.

5. Спосіб за пунктом 3, в якому модифікатор кольору є щонайменше одним з оксидів Ti , Cr , Ni , Cu , Co і Fe , порошковими рудами, які містять ці оксиди, або промисловими відходами, які містять ці оксиди, і додається в кількості 0-5 мас. % від маси розплавленого шлаку.

6. Спосіб за пунктом 5, в якому модифікатором кольору є червоний шлам, утворений при виробництві глинозему, або червоний оксид заліза.

7. Спосіб за пунктом 1 або 2, в якому процес формування литтям здійснюють у формі або без форми.

8. Спосіб за пунктом 3, в якому процес формування литтям здійснюють у формі або без форми.

9. Спосіб за пунктом 1 або 2, в якому розплавленим шлаком є розплавлений шлак, безпосередньо вивантажений з металургійного реактора, або переплавлений шлак.

10. Спосіб за пунктом 1 або 2, в якому сформований литтям шлак охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 1,5-10 °С за хвилину.

11. Спосіб за пунктом 3, де сформований литтям шлак охолоджують до кімнатної температури зі швидкістю 1,5-10 °С за хвилину.

Галузь техніки

Даний винахід стосується галузі неорганічного неметалічного матеріалу, а конкретніше – способу виготовлення відновленого кам'яного вихідного 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°C, 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 для ефективної утилізації величезної кількості відвального шлаку.

Суть винаходу

Метою даного винаходу було розробити спосіб виготовлення відновленого кам'яного вихідного матеріалу з використанням розплавленого шлаку.

Для досягнення означеної мети даний винахід пропонує спосіб виготовлення відновленого кам'яного вихідного матеріалу з використанням розплавленого шлаку, який включає: контролювання температури розплавленого шлаку на рівні 1400-1500°C і здійснення процесу формування литтям на розплавленому шлаку; витримку сформованого литтям шлаку при температурі 800-1000°C впродовж 1-5 годин в не відновлювальній атмосфері і наступне поступове охолодження сформованого литтям шлаку до кімнатної температури в межах 2-5 годин, щоб одержати відновлений кам'яний вихідний матеріал, 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 1,5-10°C за хвилину.

В одному варіанті здійснення даного винаходу перед процесом формування литтям при контрольованій температурі розплавлений шлак вводиться в накопичувач для збереження тепла і модифікації, і температура розплавленого шлаку підтримується на рівні 1450-1600°C для регулювання складу та/або кольору розплавленого шлаку у відповідності до технічних вимог до продукту, що виробляється.

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 модифікатор складу може бути принаймні чимось одним з глини, каоліну, магнітного залізняку, гончарної глини, польового шпату і кварцового піску, і додається такий модифікатор складу в кількості 0-10 мас. % від маси розплавленого шлаку. Модифікатором кольору може бути щонайменше один з оксидів Ti , Cr , Ni , Cu , Co і Fe , порошоків руди і промислові відходи, які містять ці оксиди (такі як червоний шлам, утворений при виробництві глинозему), і додається такий модифікатор кольору в кількості 0-5 мас. % від маси розплавленого шлаку.

В одному варіанті здійснення даного винаходу процес формування литтям може здійснюватись у формі або довільно без форми.

В одному варіанті здійснення даного винаходу розплавлений шлак може бути розплавленим шлаком, який вивантажується безпосередньо 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 , C , MnO , S і т.п., і температура якого коливається в межах від 1350 до 1480°C. 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 , C , MnO , S і т.п.

В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується спосіб виготовлення відновленого кам'яного вихідного матеріалу з використанням розплавленого шлаку, де 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. %

TiO₂, 0,1-5 мас. % FeO і 0,1-5 мас. % MnO. Переважно, розплавлений шлак може містити 10-20 мас. % Al₂O₃, 5-10 мас. % MgO, 20-35 мас. % SiO₂, 20-30 мас. % CaO, 0,1-5 мас. % TiO₂, 0,1-5 мас. % FeO і 0,1-5 мас. % MnO. Розплавлений шлак може бути розплавленим шлаком, який вивантажується безпосередньо з металургійного реактору, 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.

В одному варіанті здійснення даного винаходу температура розплавленого шлаку в накопичувачі для збереження тепла і модифікації контролюється на рівні 1450-1600°C. Здійснювати модифікацію розплавленого шлаку або не здійснювати – це визначається у відповідності до технічних вимог щодо твердості, щільності, кольору і т.п. продукту, що виробляється, при цьому модифікація включає регулювання складу та/або кольору.

Більш конкретно, модифікатор складу може бути принаймні чимось одним з глини, каоліну, магнітного залізняку, гончарної глини, польового шпату і кварцового піску. Модифікатор складу додається в кількості 0-10 мас. % від маси розплавленого шлаку. Модифікатором кольору може бути щонайменше один з оксидів Ti, Cr, Ni, Cu, Co і Fe, такий як TiO₂, Cr₂O₃, NiO, CuO, Cu₂O, CoO, FeO, Fe₂O₃ і т.п., порошкові руди, які містять ці оксиди, і промислові відходи, які містять ці оксиди (такі як червоний шлам, утворений при виробництві глинозему). Модифікатор кольору додається в кількості 0-5 мас. % від маси розплавленого шлаку.

Потім модифікований або не модифікований розплавлений шлак формується литтям при контрольованій температурі 1400-1500°C. Більш конкретно, під час формування литтям при контрольованій температурі модифікований або не модифікований розплавлений шлак може формуватись у формі або без форми. Коли бажано отримати відновлений кам'яний вихідний матеріал певної форми і розміру, модифікований або не модифікований розплавлений шлак може формуватись у формі, що має відповідну форму і розмір. Як варіант, розплавлений шлак може набувати природної форми під дією сили тяжіння на відкритому майданчику, що дозволяє отримувати кам'яні вихідні матеріали з різними формами, наприклад ландшафтний камінь, використовуваний у громадських місцях, таких як житлові квартали або парки. Зокрема, незалежно від того, здійснюється процес формування литтям з використанням форми або без форми, до розплавленого шлаку може додаватись модифікатор кольору, щоб змінити його колір у відповідності до застосування бажаного кам'яного вихідного матеріалу. Як варіант, у відношенні формування литтям, здійснюваного у формі, ця форма може вибиратись так, щоб мати відповідний розмір і конфігурацію у відповідності до розміру бажаного кам'яного вихідного матеріалу; а у відношенні формування литтям, здійснюваного без форми, розмір отриманого кам'яного матеріалу може контролюватись регулюванням потоку і швидкості потоку під час формування литтям.

Після цього, сформований литтям шлак підтримується при температурі 800-1000°C впродовж 1-5 годин в не відновлювальній атмосфері, а потім природним шляхом поступово охолоджується до кімнатної температури в межах 2-5 годин, щоб отримати бажаний відновлений кам'яний вихідний матеріал (такий процес є подібним до формування петросилексу, в силу чого отримуваний матеріал називають "відновленим кам'яним матеріалом"); при цьому швидкість охолодження становить 1,5-10°C за хвилину. Надто висока швидкість охолодження може призвести до появи дефектів, тоді як низька швидкість охолодження буде знижувати продуктивність устаткування і ефективність процесу.

Розчин розплавленого шлаку доменної печі може кристалізуватись в різних мінералах при різних температурах і впродовж різних відрізків часу. Наприклад, розплавлений шлак доменної печі може вирости на камінь, що містить кристали меліліту в якості основного компоненту при 1280°C впродовж 1 години, може вирости на камінь, що містить кристали діопсиду в якості основного компоненту при 1000-900°C, або може утворити тверду речовину зі склофазою, якщо температуру знижувати швидко і витримати матеріал при 500-200°C. Цю тверду речовину зі склофазою можна рекристалізувати на камінь з кристалічною фазою, якщо її нагріти до 1100°C і витримати при цій температурі впродовж 1 години.

Далі будуть докладно описані приклади здійснення даного винаходу.

Приклад 1

Розплавлений шлак, який містить 15 мас. % Al₂O₃, 15 мас. % MgO, 30 мас. % SiO₂, 35 мас. % CaO, 1 мас. % TiO₂, 2 мас. % FeO і 2 мас. % MnO, було використано в якості вихідного матеріалу. До розплавленого шлаку з температурою 1600°C додали кварцовий пісок в кількості 10 мас. % від маси розплавленого шлаку для регулювання в'язкості і складу розплавленого шлаку. В цьому прикладі модифікатор кольору не додавався. Потім розплавлений шлак було піддано формуванню литтям при температурі 1500°C. Сформований литтям шлак витримали при температурі 1000°C впродовж 5 годин в не відновлювальній атмосфері, після чого природним шляхом поступово охолодили до кімнатної температури в межах 10 годин. В результаті одержали продукт бажаної форми і розміру.

Приклад 2

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. Цей розплавлений шлак було піддано формуванню литтям безпосередньо при температурі $1400^{\circ}C$ без модифікації його складу і кольору. Сформований литтям шлак витримали при температурі $800^{\circ}C$ впродовж 1 години в не відновлювальній атмосфері, після чого поступово охолодили до кімнатної температури в межах 2 годин. В результаті отримали продукт бажаної форми і розміру.

Приклад 3

Розплавлений шлак, який містить 15 мас. % Al_2O_3 , 15 мас. % MgO , 30 мас. % SiO_2 , 35 мас. % CaO , 1 мас. % TiO_2 , 2 мас. % FeO і 2 мас. % MnO , було використано в якості вихідного матеріалу. До розплавленого шлаку з температурою $1500^{\circ}C$ додали магнітний залізняк в кількості 7 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 було піддано формуванню литтям при температурі $1400^{\circ}C$. Сформований литтям шлак витримали при температурі $1000^{\circ}C$ впродовж 3 годин в не відновлювальній атмосфері, після чого природним шляхом поступово охолодили до кімнатної температури в межах 6 годин. В результаті отримали продукт бажаної форми і розміру.

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 $1450^{\circ}C$ додали 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 5 мас. % від маси розплавленого шлаку, щоб відрегулювати його колір. Потім модифікований розплавлений шлак було піддано формуванню литтям при температурі $1400^{\circ}C$. Сформований литтям шлак витримали при температурі $900^{\circ}C$ впродовж 2 годин в не відновлювальній атмосфері, після чого поступово охолодили до кімнатної температури в межах 4 годин. В результаті одержали продукт бажаної форми і розміру.

Спосіб виготовлення відновленого кам'яного вихідного 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 відновлений кам'яний вихідний матеріал має такі характеристики, як стабільне забарвлення, стійкість до стирання, стійкість до тиску, сильні адгезивні властивості, низький коефіцієнт розширення і низький коефіцієнт усадки.

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