



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **41223** (13) **U**
(51) **МПК**
C04B 7/14 (2009.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ РАДІАЦІЙНО БЕЗПЕЧНОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДВАЛЬНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКУ

1

(21) u200814552

(22) 17.12.2008

(24) 12.05.2009

(46) 12.05.2009, Бюл. № 9, 2009 р.

(72) ХОБОТОВА ЕЛІНА БОРИСІВНА, UA, УХАНЬОВА МАРИНА ІВАНІВНА, UA, КАЛМИКОВА ЮЛІЯ СЕРГІЙВНА, UA

(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA

(57) Спосіб виготовлення радіаційно безпечного шлакопортландцементу з використанням відвального доменного шлаку, що включає складування,

2

сушіння, подрібнення сировинних матеріалів (гідралічно активного компонента, вапняку, гіпсу та вугілля), обпал сировинної суміші на шлакопортландцементний клінкер та сумісний помел клінкеру, гідралічно активного компонента та гіпсу на шлакопортландцемент, який **відрізняється** тим, що як гідралічно активний компонент використовується відвальний доменний шлак, який перед сушінням піддається розсіву на гранулометричні фракції та відбору найбільш радіаційно безпечної фракції, яка використовується у подальшому технологічному процесі.

Корисна модель відноситься до виробництва будівельних матеріалів і може бути використана на цементних заводах при виготовленні радіаційно безпечного шлакопортландцементу (ШПЦ), призначеного для спорудження будівель соціального і житлового призначення.

Відомі способи виготовлення ШПЦ, що полягають в сумісному помелі портландцементного клінкеру і гранульованого шлаку або ретельним змішанням в сухому вигляді цих же, роздільно подрібнених, матеріалів з додаванням в обох випадках гіпсу до 5% від маси сухої суміші [Резниченко П.Т., Чехов А.П. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности: справочник. - Днепропетровск: Промінь, 1979. - 173с.]. Шлаку в ШПЦ повинно бути не менше 30% и не більше 60% за масою. При цьому подрібнювати клінкер можна і в одну, і в дві стадії. При одностадійному помелі шлак, клінкер і гіпс одночасно завантажуються в млин, а при двохстадійному - спочатку подрібнюються до питомої поверхні близько 2000-2500см²/г клінкер з гіпсом, а потім у млин вводиться шлак.

Недоліками даних способів є відсутність радіаційного контролю доменного шлаку, а при двохстадійному помелі - ускладнення технології виробництва, збільшення витрат електроенергії. Крім того, способи передбачають використання тільки гранульованих, але не відвальних доменних шлаків.

Відомий спосіб виробництва швидкотверднучого шлакопортландцементу [Сатарин В.И., Сыр-

кин Я.М., Френкель М.Б. Быстротвердеющий шлакопортландцемент. - Москва: Стройиздат, 1970 - 152с.], кількість клінкеру в якому складає близько 60%, а гранульованого доменного шлаку - 40%. При цьому спочатку проводять грубий помел клінкеру до залишку на ситі №008 45-50%, а потім суміш, що складається з 60% заздалегідь меленого клінкеру, 40% шлаку і 4% добавок гіпсу, розмелюють до питомої поверхні 4000см²/г. Істотним недоліком даного способу є зниження продуктивності млинів майже удвічі і збільшення витрати електроенергії при помелі цементу до питомої поверхні 4000-5000см²/г.

Згідно способу виготовлення шлакопортландцементу [Ru 2329980 С1. Шлакопортландцемент / Щепочкина Ю.А. - Заявка 2006146182/03, 25.12.2006; Опубл. 27.07.2008 Бюл. №21], що містить доменний шлак, портландцемент, гіпс, волокнистий силікат магнію і додатково соду при наступному співвідношенні компонентів, % мас: доменний шлак 50,0-59,0; портландцемент 35,0-45,0; гіпс 3,5-4,5; волокнистий силікат магнію 0,5-1,0; сода 0,5-1,0, - досягається технічний результат - підвищення морозостійкості ШПЦ. Недоліком способу є його висока матеріаломісткість, у порівнянні з використовуваними складами ШПЦ додатково введено два компоненти: волокнистий силікат магнію і сода. Волокнистий силікат магнію є рідкісним і дорогим компонентом, що підвищує вартість технології.

У якості прототипу обраний спосіб [Будников П.П., Значко-Яворский И.Л. Гранулированные до-

(13) **U**
(11) **41223**
(19) **UA**

менные шлаки и шлаковые цементы. - Москва: Стройиздат, 1953. - 223с.], згідно якому масовий внесок гранульованого доменного шлаку у ШПЦ складає від 20% до 80%, добавка гіпсу не перевищує 5% від маси цементу. Для виробництва ШПЦ використовується шлаковмісний клінкер. Шлак сушиться в барабанній (або вихровій) сушарці при температурі близько 600°C до залишкової вологості (менше 1%). Висушений матеріал подається в сировинний цех, де він використовується як глинистий компонент сировинної суміші, і в цех помелу клінкеру для приготування ШПЦ. Останній подрібнюється до залишку менше 15% на ситі №008, що відповідає питомій поверхні 3000см²/г.

Недоліком способу виготовлення ШПЦ є використання в технологічному процесі тільки гранульованого доменного шлаку, внаслідок чого багатотоннажні відвали доменного шлаку залишаються не утилізованими. Таким чином, не вирішується проблема забруднення навколишнього середовища. Крім того, граншлак використовується без попереднього розділення на фракції, внаслідок чого виключається можливість поліпшення якості ШПЦ за рахунок включення до складу фракції гідралічно активних мінералів, зниження рівня радіоактивності ШПЦ, зберігається реальна небезпека підвищення інтенсивності радіоневиділення готовим бетоном.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу виготовлення шлакопортландцементу за рахунок попереднього розділення відвального доменного шлаку на гранулометричні фракції, визначення їх радіоактивності, гідралічних властивостей і використання в технології виробництва ШПЦ найменш радіаційно небезпечних.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виготовлення радіаційно безпечного шлакопортландцементу з використанням відвального доменного шлаку, що включає складування, сушіння, подрібнення сировинних матеріалів (гідралічно активного компоненту, вапняку, гіпсу та вугілля), обпал сировинної суміші на шлакопортландцементний клінкер та сумісний помел клінкеру, гідралічно активного компоненту та гіпсу на ШПЦ, згідно з корисною моделлю, у якості гідралічно активного компоненту використовується відвальний доменний шлак, який перед сушінням піддається розсіву на гранулометричні фракції та відбору найбільш радіаційно безпечної фракції, яка використовується у подальшому технологічному процесі.

Вибір фракцій шлаку, придатних для використання у складі ШПЦ, ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1

Стосується визначення гранулометричного складу шлаку на прикладі відвального доменного шлаку БАТ «Запоріжсталь». Представницька проба доменного шлаку відбирається відповідно до правил, викладених у посібнику «Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве СССР». Розсіювання на гранулометричні фракції проводиться за допомогою набору сит. Виділені

наступні фракції: >20мм, 10-20мм, 5-10мм, 2,5-5мм, 1,25-2,5мм, 0,63-1,25мм і <0,63мм.

Приклад 2

Стосується забезпечення радіаційної безпеки фракцій відвального доменного шлаку. Гамма-спектрометричним методом визначається величина ефективної питомої активності $C_{\text{эф}}$ (табл.1), яка дорівнює зваженій сумі питомих активностей радію-226, торію-232 і калію-40 (НРБУ-97):

$$C_{\text{эф}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}},$$

де 1,31 і 0,085 - зважені коефіцієнти відповідно для торію-232 і калію-40 по відношенню до радію-226.

Згідно величині $C_{\text{эф}}$ доменний шлак, як і його окремі фракції, відноситься до першого класу радіаційної небезпеки, для якого $C_{\text{эф}}$ не перевищує величини 370Бк/кг. Подібні матеріали можуть використовуватися в будівництві без обмеження. Проте серед усіх фракцій найбільш радіаційно безпечною є фракція >20 мм, значення $C_{\text{эф}}$ якої нижче, ніж у представницької проби. Для радіонукліда К-40, чий внесок в $C_{\text{эф}}$ складає 65% у фракції >20мм, зниження питомої радіоактивності найбільш істотне і складає 19,5% у порівнянні з представницькою пробю.

Приклад 3

Стосується визначення мінералогічного складу відвального доменного шлаку БАТ «Запоріжсталь». Мінералогічний склад визначався для трьох фракцій відвального шлаку: >20мм і <0,63мм, що характеризуються найнижчої питомою активністю природних радіонуклідів, та 2,5-5мм, для якої характерна найбільша радіоактивність, з метою встановлення кореляції між хімічним складом та радіоактивністю окремих фракцій шлаку. Мінералогічний склад окремих гранулометричних фракцій визначається за допомогою рентгенофазового аналізу. Результати рентгенофазового аналізу шлаку приведені в табл.2. Ваговий вміст $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ і $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ помітно зменшується із збільшенням розміру відсіяних зерен, вміст $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - декілька збільшується, $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ міститься, в основному, в крупній фракції. Вміст $\alpha\text{-}\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ екстремально залежить від розміру часток зразків. Максимум вмісту даного мінералу приходить на фракцію 2,5-5мм. При використанні доменних шлаків в якості гідралічної складової ШПЦ найбільш активними виявляються шлаки з підвищеним вмістом глинозему, а також оксиду кальцію і пониженим вмістом кремнезему.

Приведені дані показують, що, згідно класифікації Буна доменний шлак відноситься до типу геленітового, для якого екзотермічний ефект кристалізації при обпалі спостерігається при 950-1000°C.

Приклад 4

Стосується визначення фракції шлаку з найкращими показниками гідралічної активності, яку можна охарактеризувати модулями основності (Mo) і активності (Ma):

$$\text{Mo} = (\text{CaO} + \text{MgO}) : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3),$$

$$\text{Ma} = (\text{Al}_2\text{O}_3) : (\text{SiO}_2),$$

а також силікатним модулем (Mc):

$$\text{Me} = (\text{SiO}_2) : (\text{Al}_2\text{O}_3).$$

Результати розрахунків M_o , M_a і M_c наведені в табл.3.

Результати розрахунку, представлені в табл. 2, показують, що практично нейтральну реакцію має фракція $>20\text{мм}$ ($M_o=0,996\approx 1$). Найбільш кислою являється фракція $2,5-5\text{мм}$ ($M_o=0,84<1$). Фракція $<0,63\text{мм}$ має проміжне значення модуля основності ($M_o=0,93<1$).

Згідно вимогам стандарту (ГОСТ 3476-52) до хімічного складу доменних шлаків для виробництва цементу вивчені фракції шлаку відносяться до різних класів кислих шлаків ($M_o<1$). Використовуючи розрахункові дані табл.2, можна класифікувати фракції доменного шлаку: фракція $>20\text{мм}$ відноситься до I сорту кислих шлаків ($M_o\geq 0,9$; $M_a\geq 0,4$); фракція $2,5-5\text{мм}$ відноситься до II класу кислих шлаків ($M_o\geq 0,65$; $M_a\geq 0,33$); фракція $<0,63\text{мм}$ не відноситься ні до якого класу шлаків.

Гідравлічні властивості безпосередньо визначаються кислотністю шлаків, а саме: кислі шлаки, на відміну від основних, володіють більшою мірою осклованості, а, отже, вищою хімічною і гідравлічною активністю.

Чим більше основний модуль і модуль активності і менше силікатний модуль, тим вище хімічна активність і сильніше виражені гідравлічні властивості доменних шлаків. За значенням модулів основності ($1,3-0,9$) і силікатного ($2,7-4,1$) всі фракції шлаку відносяться до прихованоактивних.

Щоб судити за хімічним складом про гідравлічну активність нормально засклованих шлаків різної кислотності, використовують коефіцієнт якості K , що відображає вміст найбільш істотних компонентів шлаку:

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}.$$

Відповідно до значення K доменні шлаки можна класифікувати за гідравлічною активністю на дві групи: перша група $K>1,6$; друга група $K<1,6$, до неї відносяться менш активні шлаки. Фракції вивченого доменного шлаку мають наступні значення K : фракція $<0,63\text{мм}$ - $K=1,5$; фракція $2,5-5\text{мм}$ - $K=1,43$; фракція $>20\text{мм}$ - $K=1,87$. Таким чином, обидві дрібні фракції відносяться до другої групи, для них також характерне необхідне перевищення 37% вмісту SiO_2 . Фракція $>20\text{мм}$ відноситься до першої гідравлічно активнішої групи.

Таким чином, з метою зниження радіоактивних властивостей шлакопортландцементу можна рекомендувати для використання фракцію відвального доменного шлаку $>20\text{мм}$, що одночасно володіє найкращими показниками радіаційної безпеки та гідравлічної активності.

Приклад 5

Стосується технології виготовлення радіаційно безпечного шлакопортландцементу з використанням відвального доменного шлаку.

Схема способу виготовлення радіаційно безпечного ШПЦ представлена на Фіг.

Відвальний доменний шлак із складу шлаку 1 надходить до ситів 2, де здійснюється відбір найбільш радіаційно безпечної фракції шлаку. Відібрана фракція відвального доменного шлаку сушиться в барабанній (або вихровій) сушарці 3 при температурі близько 600°C до залишкової вологості (менше 1 %). Висушений матеріал подається в сировинний цех 5, де шлак використовується як глинистий компонент сировинної суміші, куди також подається висушений у сушарці 4 вапняк. Після дозування сухий шлак і вапняк піддаються сумісному помелу на сировинну муку у шаровому млині 6. Ретельно перемішана та відкоригована у змішувальний сил осак 7 сировинна мука надходить до обертової печі 8, де відбувається обпалення сировинної суміші на портландцементний клінкер. Магазиування клінкеру здійснюється на клінкерному складі 9. Клінкер з гіпсом та висушеним і подрібненим у дробарці 10 відвальним шлаком надходять в цех помелу клінкеру 11 для приготування ШПЦ. Останній подрібнюється до залишку менше 15% на ситі №008, що відповідає питомій поверхні $3000\text{см}^2/\text{г}$.

Розглянутий спосіб має наступні переваги: забезпечує зниження питомої радіоактивності та здібності до еманції ізотопів радону ШПЦ, зменшення доз зовнішнього гамма-випромінювання готового будівельного матеріалу і внутрішнього опромінення людини, вирішення екологічної проблеми за рахунок забезпечення використання відвальних доменних шлаків, спрямований на скорочення паливно-енергетичних затрат і підвищення ефективності виробництва шлакопортландцементу.

Таблиця 1

Результати гамма-спектрометричного аналізу фракцій доменного шлаку БАТ «Запоріжсталь»

Гранулометрична фракція	$C_{\text{эф.}}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (% внеску)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Представницька проба	$76,1\pm 12,9$	134 (69,4%)	40,6 (21,0%)	18,4 (9,6%)
$>20\text{мм}$	$74,3\pm 14,2$	108 (64,6%)	39,9 (23,9 %)	19,2 (11,5%)
10-20мм	$77,6\pm 14,3$	126 (67,4%)	42,6 (22,7%)	18,5 (9,9%)
5-10мм	$78,8\pm 13,7$	128 (67,4%)	42,0 (22,2%)	19,8 (10,4%)
2,5-5мм	$89,3\pm 11,3$	155 (69,1%)	48,5 (21,5%)	21,1 (9,4%)
1,25-2,5мм	$81,9\pm 11,0$	151 (70,6%)	43,2 (20,2%)	19,7 (9,2%)
0,63-1,25мм	$77,1\pm 10,9$	140 (70,3%)	39,8 (20,0%)	19,4 (9,7%)
$<0,63\text{мм}$	$75,2\pm 10,6$	119 (66,8%)	39,3 (22,1%)	19,7 (11,1%)

Таблиця 2

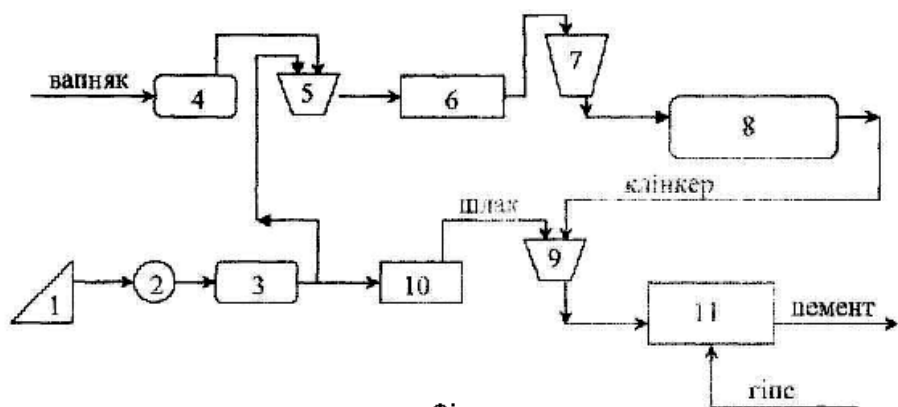
Результати фазового аналізу зразків відвального доменного шлаку ВАТ «Запоріжсталь»

Фаза	Фракція	<0,63мм	Фракція 2,5-5мм		Фракція >20мм	
	Ваговий %	Середні розміри часток, нм	Ваговий %	Середні розміри часток, нм	Ваговий %	Середні розміри часток, нм
3CaO·2SiO ₂ ранкініт	36,1	90	27,6	92	13,7	86
SiO ₂ кварц	6,01	>500	5,5	261		68
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ геленіт	31,8	>500	33,8	>500	41,0	79
α-2CaO·SiO ₂ бредігіт	5,3	57	8,6	81	27,2	73
2CaO·MgO·2SiO ₂ окерманіт	6,9	126	4,6	118	3,4	125
α-CaO·SiO ₂ псевдо-воластоніт	13,8	29	19,8	26	11,4	29

Таблиця 3

Процентний вміст оксидів елементів у фракціях доменного шлаку і величина їх модулів основності, активності та силікатного модулю

Фаза	Фракція <0,63мм				Фракція 2,5-5мм				Фракція >20мм			
	Ваговий %				Ваговий %				Ваговий %			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
3CaO·2SiO ₂	21	15	-	-	16,1	11,5	-	-	8	5,7	-	-
SiO ₂	-	6	-	-	-	5,5	-	-	-	3,3	-	-
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	13	6,9	11,9	-	13,8	7,4	12,6	-	16,7	8,9	15,3	-
α-2CaO·SiO ₂	3,5	1,8	-	-	1,9	2,9	-	-	17,7	9,5	-	-
2CaO·MgO·2SiO ₂	2,8	3	-	1	1,9	2	-	0,7	-	1,5	-	0,5
α-CaO·SiO ₂	6,7	7,1	-	-	9,6	10,2	-	-	5,5	5,9	-	-
Сумарний вміст оксиду по всіх мінералах фракції	47	39,8	11,9	1	43,3	39,5	12,6	0,7	49,4	34,8	15,3	0,5
Модуль основності	$\frac{48}{51,7} = 0,93$				$\frac{44}{52,1} = 0,84$				$\frac{49,9}{50,1} = 0,996$			
Модуль активності	$\frac{11,9}{39,8} = 0,3$				$\frac{12,6}{39,5} = 0,32$				$\frac{15,3}{34,8} = 0,44$			
Модуль силікатний	$\frac{39,8}{11,9} = 3,34$				$\frac{39,5}{12,6} = 3,13$				$\frac{34,8}{15,3} = 2,27$			



Фіг.