



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81783 (13) C2
(51) МПК
C04B 7/14 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ШЛАКОЛУЖНОГО В'ЯЖУЧОГО

1

2

(21) а200504625

(22) 17.05.2005

(24) 11.02.2008

(72) ПАЛИВОДА КОСТЯНТИН ВІТАЛІЙОВИЧ, UA,
МЕЛЬНИК ВОЛОДИМИР ПЕТРОВИЧ, UA(73) ПАЛИВОДА КОСТЯНТИН ВІТАЛІЙОВИЧ, UA,
МЕЛЬНИК ВОЛОДИМИР ПЕТРОВИЧ, UA

(56) SU 1158524, A, 30.05.1985

SU 969691, A1, 30.10.1982

US 4306912, A, 22.12.1981

UA 57866, C, 15.07.2003

SU 1196345, A, 07.12.1985

(57) Спосіб одержання шлаколужного в'язучого,
який включає спільний помел гранульованого
доменного шлаку з несиликатною сполукою

лужного металу, який **відрізняється** тим, що як несиликатну сполуку лужного металу беруть карбонат натрію або калію, а помел гранульованого доменного чи електротермофосфорного шлаку та карбонату натрію або калію здійснюють спільно з нафталіновим суперпластифікатором у порошкоподібній формі при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

карбонат натрію або калію 5,0 - 9,0

нафталіновий суперпластифікатор 0,5 - 1,5

доменний гранульований шлак

або електротермофосфорний шлак решта.

Винахід відноситься до галузі хімії, а саме до хімічної технології одержання шлаколужних в'язучих на основі несиликатних з'єднань лужних металів, і може бути використане в промисловості будівельних матеріалів.

Відомі шлаколужні гідралічні в'язучі речовини, які одержують шляхом замішування меленого гранульованого доменного шлаку з водяними розчинами силікатних і несиликатних з'єднань лужних металів. Для їхнього одержання використовують доменні чи електротермофосфорні гранульовані шлаки які відповідають вимогам ГОСТ 3476-74, з тонкістю помелу не нижче 300 м²/кг [1].

Для інтенсифікації процесу помелу шлаку і подовження термінів тужавління шлаколужного в'язучого рекомендується введення до складу шлаку поверхнево-активних речовин - адіпата натрію, модифікованих бардяних концентратів, ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94, СДБ, ССБ, високожирних кубових залишків у кількості не менше 0,15 і не більше 0,5% [2].

Дане положення вказує на те, що введення до складу шлаку поверхнево-активних речовин на стадії помелу може впливати на технологічні властивості в'язучого, а саме на тривалість термінів тужавлення.

Відомий склад в'язучого, який включає доменний чи електротермофосфорний гранульований шлак і лужний компонент у вигляді карбонізованих відходів нафтопереробки, згідно яким, карбонізація відходів здійснюється шляхом продувки через них чистого вуглекислого газу. При цьому неорганічна складова відходів, яка представлена содопродуктами складу Na₂CO₃+NaHCO₃, у складі шлаколужного в'язучого виконує роль лужного компонента, що вступає у взаємодію з меленим гранульованим шлаком з утворенням гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію, а органічна складова відходів, яка представлена натрієвими солями ароматичних кислот, відіграє роль пластифікатора що знижує водопотребу суміші і сповільнює терміни тужавлення. При цьому введення карбонізованих відходів нафтопереробки до складу меленого гранульованого шлаку передбачається з водою замішування [3].

Недоліком такого в'язучого є складність, висока енергоємність і тривалість технологічного процесу його одержання, яким передбачається окремий помел шлаку, карбонізація відходів нафтопереробки, приготування розчину карбонізованих відходів нафтопереробки заданої концентрації і наступне змішування компонентів в'язучого.

(13) C2

(11) 81783

(19) UA

Відомий спосіб одержання гідралічного в'язучого, який передбачає спільний помел шлаку і несилікатного з'єднання лужного металу (соди технічної), що дозволяє одержати в'язуче, яке характеризується більш високою міцністю в порівнянні з в'язучими, які одержували при введенні з'єднання лужного металу в суміш у вигляді порошку або у вигляді водяного розчину [4]. Даний ефект пояснюється утворенням більш тісних контактів між компонентами в'язучого в результаті їхнього спільного помелу. При цьому процес одержання такого в'язучого істотно скорочується і припускає наявність наступних технологічних операцій - спільний помел шлаку і лужного компонента з наступним змішуванням суміші водою.

Недоліком відомого способу є те, що шлаколужні в'язучі, які одержують спільним помелом шлаку і лужного компоненту, при тривалому зберіганні здатні адсорбувати вологу повітря, що приводить до злежування меленого в'язучого і до втрати його активності.

Найбільш близьким до способу за винаходом є спосіб одержання шлаколужного в'язучого, який включає змішування гранульованого доменного шлаку з несилікатним з'єднанням лужного металу у вигляді побічного продукту виробництва сульфід натрію з вологістю 27,1%, який висушується в окисному середовищі при температурі 105-110°C до твердого стану [5]. Відповідно до відомого технічного рішення в'язуче одержують здрібнюванням висушених до вологості не більш 1% компонентів у кульовому млині до питомої поверхні 350 м²/кг. При цьому вдається знизити гігроскопічність в'язучого з 18-20% до 3,3-4,0% і підвищити його активність, як для свіжезмолотого в'язучого, так і для в'язучого, яке зберігалось на протязі 12 місяців. Ефект, який досягається, пояснюється тим, що при сушінні в окисному середовищі сірчані гігроскопічні з'єднання побічного продукту виробництва сульфід натрію переходять у з'єднання, які не взаємодіють з вологою повітря і які характеризуються зниженою розчинністю у воді, що у свою чергу знижує гігроскопічність лужного компоненту, а також сповільнює інтенсивність його взаємодії зі шлаком при змішуванні водою.

Недоліком відомого способу є те, що технологічний процес одержання в'язучого передбачає попереднє сушіння несилікатного з'єднання лужного металу у вигляді побічного продукту виробництва сульфід натрію з вологістю 27,1% до вологості не більш 1% в окисному середовищі, що збільшує його тривалість і енергоємність, а наявність сірчанних з'єднань у складі лужного компонента вимагає наступної тепловологої обробки твердіючого цементного каменя, оскільки відомо, що дисоціація сірчанних з'єднань відбувається тільки при підвищеній температурі [2, стор.44]. При цьому в разі потреби інтенсифікації процесу помелу, даний спосіб, вимагає використання додаткової кількості поверхнево-активних добавок.

В основу представленого винаходу поставлена задача одержання шлаколужного

в'язучого на основі доменного гранульованого шлаку шляхом спільного помелу з несилікатними з'єднаннями лужних металів, яке характеризується зниженою гігроскопічністю, підвищеною міцністю при твердінні в природних умовах і при пропарюванні та підвищеним ступенем розмелювання.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання шлаколужного в'язучого, який включає спільний помел гранульованого доменного чи електротермофосфорного шлаку з не силікатним з'єднанням лужного металу, відповідно до винаходу як не силікатне з'єднання лужного металу використовують карбонат натрію або калію, а помел гранульованого доменного шлаку та карбонату натрію або калію здійснюють спільно з нафталіновим суперпластифікатором (продуктом конденсації сульфатованого нафталіну з формальдегідом) у порошкоподібній формі при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: карбонат натрію або калію - 5,0-9,0; нафталіновий суперпластифікатор - 0,5-1,5; доменний чи електротермофосфорний гранульований шлак - решта.

Зазначені кількісні співвідношення компонентів забезпечують необхідні технологічні і експлуатаційні характеристики в'язучого та фізико-механічні властивості цементного каменя на його основі. Так, збільшення кількості понад зазначені межі вмісту нафталінового суперпластифікатора приводить до уповільнення інтенсивності швидкості набору міцності і до невиправданого збільшення вартості в'язучого. Збільшення кількості понад зазначені межі карбонату натрію або калію приводить до появи висолів на поверхні готових виробів.

Зменшення кількості карбонату натрію або калію і нафталінового суперпластифікатора нижче зазначених меж супроводжується зниженням активності в'язучого в результаті нестачі в системі лужного компонента, що є причиною уповільнення процесу гідратації шлаку й утворення гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію, а також у результаті підвищення гігроскопічності в'язучого.

Поставлена задача вирішується при введенні до складу в'язучого при його помелі з несилікатними з'єднаннями лужних металів у вигляді карбонату натрію або калію, нафталінового суперпластифікатора, який, будучи поверхнево-активною речовиною, виконує роль активатора помелу і, одночасно, утворює на поверхні часток лужного компонента плівку, яка знижує його гігроскопічність. Інтенсифікація процесу помелу приводить до збільшення активності в'язучого та до зниження енерговитрат при його помелі. Утворення більш тісних контактів між компонентами в'язучого у результаті їхнього спільного помелу також супроводжується ростом активності в'язучого. Поверхнєве екранування нафталіновим суперпластифікатором лужного компонента, знижує гігроскопічність в'язучого, що супроводжується збереженням його активності при тривалому зберіганні.

Для одержання шлаколужного в'язучого відповідно до винаходу були використані

Запорізький і Криворізький доменні гранульовані шлаки, хімічний склад яких приведений у таблиці 1.

Шлак	ВМ		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
Запорізький	39,00	5,89	0,29
Криворізький	38,90	6,80	0,65

Як лужний компонент використовували карбонат натрію (сода кальцинована технічна) відповідно до ГОСТ 5100-85Е або карбонат калію (калій вуглекислий) відповідно до ГОСТ 422-76. Як нафталіновий суперпластифікатор використовували пластифікатор С-3 відповідно до ТУ 6-36-0204229-625-90.

В'язуче одержували спільним помелом шлаку з карбонатом натрію та нафталіновим суперпластифікатором в порошкоподібній формі при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

карбонат натрію	5,0-9,0
нафталіновий суперпластифікатор	0,5-1,5
доменний чи електротермофосфорний гранульований шлак	інше.

Ступінь розмелювання в'язучого (W) визначали за формулою:

$$W = S/t$$

де: S - питома поверхня в'язучого, м²/кг; t - час помелу в'язучого, хвилин.

Гіфоскопічність в'язучого визначали за величиною збільшення маси проби в'язучого за рахунок адсорбції вологи повітря при його збереженні протягом досліджуваного періоду. Активність в'язучого визначали відповідно до ГОСТ 310.4-81 відразу після помелу і після зберігання в'язучого протягом досліджуваного періоду з використанням в'язучих з питомою поверхнею 350 м²/кг. Активність в'язучого визначали по межі міцності при стиску пропарених зразків і зразків, які тверділи в природних умовах на протязі 28 діб. Результати дослідження дослідних зразків в'язучого в порівнянні з прототипом наведені в таблиці 2.

Аналіз представлених даних показує, що в'язуче, яке одержано відповідно до винаходу, характеризується ступенем розмелювання в межах 1,67-2,10 м²/кгхвил, при аналогічному значенні для в'язучого за прототипом 1,11-1,27 м²/кгхвил. При цьому гіфоскопічність в'язучого після 12 місяців зберігання складає 1,9-2,3%, тоді як аналогічний показник прототипу дорівнює 3,7-4,0%.

Запропоноване в'язуче характеризується більш високою активністю при твердінні в природних умовах, оскільки межа міцності при стиску після 28 діб природного твердіння запропонованого в'язучого знаходиться на рівні 59,4-74,5 МПа, тоді як аналогічний показник в'язучого за прототипом складає 45,1-47,8 МПа. Аналогічно в'язуче, отримане відповідно до винаходу, після збереження на протязі 12 місяців, характеризується межею міцності при стиску 60,1-

71,4 МПа, тоді як аналогічний показник в'язучого за прототипом складає 41,2-45,8 МПа.

Запропонований спосіб одержання шлаколужного в'язучого дозволяє підвищити його активність при пропарюванні, про що свідчить значення межі міцності при стиску пропарених зразків. У випадку використання свіже меленого в'язучого, отриманого відповідно до винаходу, межа міцності при стиску пропарених зразків складає 75,1-86,4 МПа, тоді як аналогічний показник для в'язучого за прототипом дорівнює 70,0-80,5 МПа. Для випадку використання в'язучого після його зберігання протягом 12 місяців аналогічні показники складають відповідно 72,4-84,2 МПа та 67,0-75,2 МПа.

Таким чином, використання запропонованого способу одержання в'язучого дозволяє істотно поліпшити його технологічні характеристики, а саме ступінь його розмелювання та гіфоскопічність.

Таблиця 2.

Склад в'язучого, мас. %			Ступінь розмелювання м ² /кг хвил.	Гіфоскопічність, %	Межа міцності при стиску, МПа, зразків, які виготовлені з в'язучого			
шлак	лужний компонент	пластифікатор			свіже меленого після пропарювання		після зберігання на протязі 12 місяців, після природного твердіння	
					природного твердіння	пропарювання	природного твердіння	пропарювання
Запорізький шлак, лужний компонент – Na ₂ CO ₃								
94,5	5,0	0,5	1,67	2,1	75,1	69,3	72,4	68,4
92,0	7,0	1,0	1,83	2,0	79,3	71,3	76,4	70,5
89,5	9,0	1,5	1,97	1,9	87,3	74,5	84,2	71,4
Запорізький шлак, лужний компонент – K ₂ CO ₃								
94,5	5,0	0,5	1,68	2,0	77,3	70,1	71,6	69,0
92,0	7,0	1,0	1,79	2,1	81,6	72,4	73,3	71,3
89,5	9,0	1,5	1,93	1,9	86,5	75,6	81,4	70,2
Криворізький шлак, лужний компонент – Na ₂ CO ₃								
94,5	5,0	0,5	1,73	2,3	81,5	59,4	77,4	60,1
92,0	7,0	1,0	1,85	2,3	84,9	68,7	81,5	67,5
89,5	9,0	1,5	2,10	1,9	86,4	72,7	83,8	70,4
Відомий за прототипом (Запорізький)								
90,0	10,0	-	1,11	3,7	70,0	45,1	67,0	41,2
89,0	11,0	-	1,21	3,8	72,4	44,3	68,1	42,5
87,5	12,5	-	1,27	4,0	80,5	47,8	75,2	45,8

Представлені в описі кількісні співвідношення компонентів в'язучого дозволяють одержати шлаколужне в'язуче яке характеризується більш високими експлуатаційними характеристиками, а саме - більш високим значенням меж міцності при стиску при природному твердінні, при пропарюванні і при тривалому його зберіганні.

Джерела інформації:

1. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под общ. ред. В.Д. Глуховского. - Киев: Вища школа. 1979. - 232с.
2. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих / Под общ. ред. В.Д. Глуховского. - К.: Будівельник, 1988. - 144с.
3. А.с. СССР №969691, МПК: C04B7/14.
4. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях. / Под ред. В.Д. Глуховского. - Киев: Вища школа. 1981. С. - 148-150.
5. А.с. СССР №1196345, МПК: C04B7/14.