



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **74792**

(13) **U**

(51) МПК

C04B 22/06 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 103/32 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2012 05200**

(22) Дата подання заявки: **27.04.2012**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **12.11.2012**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **12.11.2012, Бюл.№ 21**

(72) Винахідник(и):

**Логвінков Сергій Михайлович (UA),
Шумейко Вита Миколаївна (UA),
Шабанова Галина Миколаївна (UA),
Корогодська Алла Миколаївна (UA),
Кривцова Наталія Костянтинівна (UA),
Христич Олена Валеріївна (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)**

(54) КОМПЛЕКСНА ДОМІШКА ДЛЯ ВОГNETРИВКИХ НЕФОРМОВАНИХ МАС ТА БЕТОНІВ

(57) Реферат:

Комплексна домішка для вогнетривких неформованих мас та бетонів включає аморфний та кристалічний діоксид кремнію, суперпластифікатор та хімічну домішку.

UA 74792 U

Корисна модель належить до технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів, що застосовується в будівельній галузі та вогнетривкому виробництві, а саме до складів поліфункціонального призначення на основі багатокомпонентних композицій з тугоплавких наповнювачів і мінеральних в'язучих речовин гідратаційного твердіння.

Відомий [1] комплексний модифікатор бетону, який включає, мас. %: дисперсний мінеральний компонент з діоксидом кремнію 51,9-94,1 - зокрема, гірська порода та продукт газоочищення печей виплавки кристалічного кремнію, та спалюють кам'яне вугілля чи суміш принаймні одного з вищевказаних компонентів з продуктом газоочищення печей виплавки феросиліцію, хімічна добавка 4,7-45,5 - зокрема, продукти на основі солей органічних кислот, серед яких використовують пластифікатор на основі солі поліконденсату β -нафталінсульфокислоти і формальдегіду та пластифікатор на основі солі лігносульфонової кислоти або суміш принаймні одного із зазначених пластифікаторів з нітрлотриметилфосфоновою кислотою та з комплексною сіллю нітрлотриметилфосфонової кислоти та з динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти, вода - інше. Цей комплексний модифікатор забезпечує підвищення міцності бетону у вузькому інтервалі його дозування, що призводить до технологічного ризику розшарувань бетонної суміші і є недоліком.

Найбільш близькою за технічною суттю і призначенням є комплексна домішка для бетонів і будівельних розчинів [2], яка містить, мас. %: аморфний та кристалічний діоксид кремнію 46,0-97,5, похідні вищих жирних кислот у вигляді олігомерів вищих жирних кислот виробництва лапромола 0,01-0,1 і суперпластифікатор нафталінформальдегідного типу Поліпласт СП-1.

Недоліком цієї комплексної домішки є обмеженість дозування до 1,5 % у складах бетонів і будівельних розчинах, а також придатність лише в композиціях на портландцементі, через відсутність позитивних ефектів пластифікації і підвищення міцності багатофазних композицій з використанням інших типів мінеральних в'язучих, зокрема, глиноземистих цементів. Остання обставина звужує області можливого застосування комплексної домішки, тому що є протипоказання по використанню портландцементу в складах вогнетривких неформованих мас, наприклад, розчинів і обмазок для обмуровування теплових агрегатів.

В основу корисної моделі поставлена задача - отримання високорухливих (від П1 до П5) багатокомпонентних композицій з тугоплавких наповнювачів, мінеральних в'язучих гідратаційного твердіння різних типів і комплексної домішки, що забезпечують підвищення міцності вогнетривких неформованих мас і бетонів.

Технічний результат забезпечується тим, що комплексна домішка для вогнетривких неформованих мас і бетонів, яка містить аморфний та кристалічний діоксид кремнію, суперпластифікатор і хімічну домішку, причому, як хімічну добавку використовують полівінілацетат та полібутилакрилат і додатково містить сухий шлам переробки фосфат-глауконітової породи виробництва фосфорних добрив при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

суперпластифікатор	15,0-40,0
хімічна домішка	1,0-10,0
сухий шлам переробки фосфат-глауконітової породи виробництва фосфорних добрив	10,0-40,0
аморфний та кристалічний діоксид кремнію	решта.

В основу корисної моделі закладений синергетичний ефект диспергування фосфатними і нітратними кислотними залишками, які містяться у шламі переробки фосфат-глауконітової породи, компонентів композицій з тугоплавких наповнювачів і мінеральних в'язучих гідратаційного твердіння при їх затворенні водою, що доповнюється пластифікуючим впливом суперпластифікаторів різного типу і пуцолановою дією аморфного та кристалічного діоксиду кремнію в напрямку формування найбільш щільної упаковки структурних елементів вогнетривких неформованих мас і бетонів.

Сутність корисної моделі полягає в зміні умов гідратаційного твердіння багатокомпонентних композицій та збалансованості складу комплексної домішки для формування найбільш міцного кристалогідратного зростку не тільки на основі фаз портландцементу, але й на основі фаз інших типів мінеральних в'язучих, наприклад, алюмінаткальцієвих і силікатбарієвих цементів. Підвищена сумісність фосфатних і нітратних кислотних залишків з різними типами мінеральних в'язучих обумовлена можливістю формування з їх участю складних кристалогідратів. При низьких концентраціях комплексної добавки в складах композицій проявляється диспергуюча дія кислотних залишків спільно з ефектом розтікання під впливом суперпластифікатора, а при

високих концентраціях - більш істотним є вплив пуцоланового ефекту, що сприяє підвищенню міцності вогнетривких неформованих мас і бетонів. Хімічна домішка забезпечує колоїдний захист її компонентів до найбільш сприятливого моменту гідратації мінерального в'язучого, а потім сприяє редиспергуєчому ефекту. Зазначені ефекти значно посилюються через

5 оптимізований кількісний баланс між діоксидом кремнію, хімічною домішкою і суперпластифікатором у складі комплексної домішки.

Для приготування комплексної домішки використовують: - аморфний та кристалічний діоксид кремнію - 1-99 мас. % сухий шлам комплексної переробки фосфат-глауконітової породи, зокрема, Ново-Амвросіївського родовища і мінеральний продукт природного походження та

10 продукти сухого газоочищення печей виробництва кристалічного кремнію та феросплавів, таких як феросиліцій, феросилікохром. Зневоднений шлам кислотної переробки фосфат-глауконітової породи Ново-Амвросіївського родовища представлений діоксидом кремнію (98,6-98,8 мас. %) і містить кислотні залишки (в перерахунку на NO_3 - до 1,1 мас. % та P_2O_5 - до 0,1 мас. %). Кристалічні фази цього шламу представлені β -кварцем, $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$,

15 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ та KAlSi_3O_8 . У складі аморфного та кристалічного діоксиду кремнію може застосовуватися мікрокремнезем різних торгових марок, зокрема, МК-85 по ТУ 7-249533-90 "Мікрокремнезем конденсований. Технічні умови", Elkem Microsilica ® Crade 971 U фірми Cofermin Rohstoffe GmbH;

- суперпластифікатор - речовина, що відповідає пластифікаторній групі I згідно ГОСТ 24211 "Добавки для бетонів. Загальні технічні вимоги", в т.ч. на основі ефірів полікарбоксилату, наприклад, Castament FW 10 фірми BASF Construction Polymers GmbH, полікарбоксилат

20 ViscoCrete Pulver (VC-105 P) - співполімер оксіетиленових та оксіпропіленових сполук та ін.

- хімічну домішку - полівінілацетат, що є полімером на основі $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OO}-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, та полібутилакрилат, що є полімером на основі $\text{H}_9\text{C}_4-\text{OO}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$.

25 Для оцінки впливу комплексної домішки на властивості вогнетривких неформованих мас та бетонів проводили випробування із застосуванням таких компонентів:

- портландцемент марки ПЦ 1-500-Н, виробництва БАТ "Балцемент" (ДСТУ Б В. 2.7-112-2002);

30 - алюмінаткальцієвий цемент марки "Gorkal 70", виробництва заводу "Gorka Cement" (Польща);

- в'язуче на основі ортосилікатів кальцію і барію, приготоване згідно патенту UA № 57398 (опубл. 16.06.2003 Бюл. № 6);

- вапно гашене (ДСТУ 9179 "Вапно Будівельне. Технічні умови");

35 - суперпластифікатор марки С-3 на основі натрієвої солі продукту конденсації β -нафталінсульфокислоти і формальдегіду;

- суперпластифікатор нафталін-формальдегідного типу марки "Поліпласт СП-1" (Росія, БАТ "Поліпласт");

- пісок кварцовий ($M_{кр}=1,5$) Водолажського родовища Харківської обл. (ГОСТ 22551);

40 - щебінь із природного каменю фракції 5-20 мм (ГОСТ 8267);

- гранвідсів фракції 0-5 мм (ГОСТ 26873);

- заповнювач кварцитовий для вогнетривких бетонів марки ЗКМ - 97 (ТУ 14-8-92);

- заповнювач шамотний для бетонних виробів, мас, сумішей, покриттів і мертелей марки ЗША (ГОСТ 23037);

45 - тонкомолотий кремнеземистий заповнювач - діатомітовий порошок марки А (ТУ 18 РСФСР 865-83).

Ефективність дії комплексної домішки для вогнетривких неформованих мас та бетонів вивчали на зразках, виготовлених з багатокомпонентних сумішей відповідно до вимог ГОСТ для визначених властивостей:

- рухливість розчинних і бетонних сумішей за осадкою конуса (ДСТУ 5802 та ДСТУ 10181.1).

50 - межа міцності при стисненні (ДСТУ 10180).

Випробування на визначення межі міцності при стисненні проводили у віці: для бетонних зразків - 1 і 28 діб, для зразків будівельних розчинів і вогнетривких неформованих мас - 7 і 28 діб нормального тверднення (температура $20 \pm 2^\circ \text{C}$, вологість 98 %).

55 Склади бетонних та розчинних сумішей за найближчим аналогом, перераховані на мас. %, ідентично відтворювалися при застосуванні запропонованої домішки в кількості 1,5 %. Для варіантів застосування в бетонних та розчинних сумішах інших типів мінеральних в'язучих кількість запропонованої добавки (табл. 1) змінювалася відповідно до заздалегідь визначеного значення нормальної густини цементного тіста і відкоригованого водо-цементного співвідношення (В/Ц) при вмісті в складах тотожних кількостей цементу (табл. 2, 3).

З результатів випробувань випливає, що навіть позамежні склади запропонованої домішки (№ 7, 11 в табл. 1) забезпечують більш високу рухливість сумішей і меж міцності при стисненні зразків бетонів і вогнетривких неформованих мас у всіх термінах нормального їх тверднення. При цьому запропонована домішка сумісна з різними типами мінеральних в'язучих і надає ефективну дію в широкому інтервалі концентрацій домішки, що стало наслідком прояву особливостей гідратаційного тверднення збалансованих за складом багатокомпонентних композицій, що мають в складі домішки сухий шлам переробки фосфат-глауконітової породи і обрані інгредієнти в оптимальних співвідношеннях.

В порівнянні з відомими аналогом запропонована комплексна домішка має такі переваги:

- забезпечує одержання високорухливих багатокомпонентних композицій з тугоплавких наповнювачів, мінеральних в'язучих гідратаційного тверднення різних типів та комплексної домішки, які надають високу міцність вогнетривким неформованим масам і бетонам;

- знижує технологічний ризик передозувань в складах вогнетривких неформованих мас та бетонів, не сприяє розшаруванню структури та деградації міцності в широкому інтервалі концентрацій домішки;

- не чутлива до типу суперпластифікатору, який використовують.

Джерела інформації:

1. Деклараційний патент UA № 47617. - Опубл. 15.07.2002. - Бюл. № 7.

2. Патент UA № 88722.-Опубл. 10.11.2009. - Бюл. № 21.

Таблиця 1

Склади комплексних домішок

№ пп	Шлам	Аморфний та кристалічний діоксид кремнію, мас. %				Хімічна домішка, мас. %			Суперпластифікатор, мас. %			
		МК-85	Micro-silca	Ам	Кр	ПВА	ПБА	Оліго-мери	С-3	СП-1	FW10	VC-105 Р
Зразки комплексних добавок за прототипом												
1	-	-	-	49,97	-	-	-	0,03	-	50,00	-	-
2	-	-	-	-	49,95	-	-	0,05	-	50,00	-	-
3	-	49,91	-	-	-	-	-	0,09	-	50,00	-	-
4	-	-	-	49,00	-	-	-	0,10	-	50,90	-	-
5	-	-	-	-	49,00	-	-	0,10	-	50,90	-	-
6	-	-	-	24,50	24,50	-	-	0,10	-	50,90	-	-
Зразки комплексних домішок за запропонованим												
7	9,50	25,50	-	50,00	-	0,50	-	-	-	14,50	-	-
8	10,00	-	-	74,00	-	1,00	-	-	-	15,00	-	-
9	15,00	-	-	30,00	30,00	2,50	2,50	-	-	-	20,00	-
10	40,00	-	-	-	10,00	10,00	-	-	-	-	-	40,00
11	40,50	-	8,50	-	-	5,00	5,50	-	40,50	-	-	-

Примітка:

Ам - аморфний діоксид кремнію (тонкомолотий кремнезем, заповнювач діатомітовий); Кр - кристалічний діоксид кремнію (тонкомолотий кварцит); ПВА - полівінілацетат; ПБА - полібутилакрилат.

Таблиця 2

Властивості зразків бетонів з комплексними домішками

№ пп	№ домішки в табл. 1	Склад бетонної суміші, мас. %									Рухли- вість, см	Межа міцності при стисненні, МПа	
		ПЦ- 500	Gorkal 70	в'язуче	щебень	гранвідсів	ЗША	ЗКМ- 97	добавка	вода		1 доба	28 діб
За прототипом													
1	1	13,90	-	-	41,33	36,71	-	-	1,50	6,56	15,0	13,58	37,70
2	2	14,07	-	-	41,86	35,90	-	-	1,50	6,67	15,5	8,07	35,99
3	3	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	13,5	13,80	39,11
За запропонованим													
4	7	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	15,0	15,10	39,70
5	8	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	16,5	20,20	43,30
6	9	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	17,5	21,50	45,30
7	10	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	17,0	20,90	44,70
8	11	14,02	-	-	41,59	36,10	-	-	1,50	6,79	15,5	14,80	39,60
9	8	-	14,00	-	41,60	30,00	-	-	7,90	6,50	15,5	16,10	40,10
10	8	-	14,00	-	-	25,00	25,00	-	30,20	5,80	17,5	17,80	43,40
11	8	-	14,00	-	-	-	-	40,00	40,00	6,00	17,5	15,30	40,00
12	8	-	14,00	-	41,60	-	-	-	39,60	4,80	15,5	17,50	43,20
13	9	-	-	14,00	41,60	30,00	-	-	8,70	5,70	16,0	19,50	41,50
14	9	-	-	14,00	-	-	41,60	-	38,50	5,90	16,5	21,10	53,30
15	9	-	-	14,00	-	-	-	41,60	38,40	6,00	16,5	23,30	54,00
16	9	-	-	14,00	-	-	-	21,60	58,70	5,70	17,0	24,70	54,50
17	10	-	14,00	-	41,60	30,00	-	-	8,30	6,10	15,5	17,90	41,40
18	10	-	14,00	-	-	-	41,60	-	38,30	6,10	16,0	18,30	42,20
19	10	-	14,00	-	-	-	-	41,60	38,50	5,90	16,5	19,00	43,10
20	10	-	14,00	-	-	-	-	21,10	59,20	5,70	17,0	19,00	41,90

Таблиця 3

Ефективність комплексних домішок у будівельних розчинах і вогнетривких неформованих масах

№ пп	№ домішки в табл. 1	ПЦ 500	Склад будівельних розчинів і вогнетривких і деформованих мас, мас. %								Рухли- вість, см	Межа міцності при стисненні, МПа	
			вапно гашене	пісок до 5мм, (M _{кр} =1,5)	Gorkal 70	в'яжуче	ЗША	ЗКМ- 97	домішка	вода		7 діб	28 діб
За прототипом													
1	4	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	1,50	13,28	7,8	37,8	57,0
2	5	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	1,50	13,28	7,6	38,1	57,5
3	6	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	1,50	13,28	7,9	39,2	58,7
За запропонованим													
4	7	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	1,50	13,28	8,2	40,1	58,9
5	8	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	1,50	13,28	9,6	44,7	61,4
6	9	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	1,50	13,28	10,4	43,3	63,2
7	10	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	1,50	13,28	10,6	42,5	60,3
8	11	11,62	7,41	66,19	-	-	-	-	1,50	13,28	8,4	39,7	58,8
9	8	11,62	7,41	-	-	-	-	-	67,69	13,28	10,4	46,1	61,9
10	8	-	-	66,00	12,00	-	-	-	13,44	8,56	10,2	45,0	62,2
11	8	-	-	-	12,00	-	66,00	-	13,44	8,56	10,4	46,1	62,4
12	8	-	-	-	-	12,00	-	66,00	13,44	8,56	9,8	44,8	59,1
13	9	11,62	7,41	-	-	-	-	-	67,69	13,28	10,6	42,3	60,0
14	9	-	-	66,00	12,00	-	-	-	13,44	8,56	10,8	44,8	60,1
15	9	-	-	-	12,00	-	66,00	-	13,44	8,56	10,8	45,1	62,4
16	9	-	-	-	-	12,00	-	66,00	13,44	8,56	11,2	43,7	61,9
17	10	11,62	7,41	-	-	-	-	-	67,69	13,28	11,6	40,9	59,7
18	10	-	-	66,00	12,00	-	-	-	13,44	8,56	11,2	41,3	60,1
19	10	-	-	-	12,00	-	66,00	-	13,44	8,56	10,8	41,0	61,5
20	10	-	-	-	-	12,00	-	66,00	13,44	8,56	10,8	41,1	61,5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Комплексна домішка для вогнетривких неформованих мас та бетонів, що включає аморфний та кристалічний діоксид кремнію, суперпластифікатор та хімічну домішку, яка **відрізняється** тим, що як хімічну домішку містить полівінілацетат та полібутилакрилат і додатково містить сухий шлам переробки фосфат-глауконітової породи виробництва фосфорних добрив при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:
- | | |
|---|-----------|
| суперпластифікатор | 15,0-40,0 |
| хімічна домішка | 1,0-10,0 |
| сухий шлам переробки фосфат-глауконітової породи виробництва фосфорних добрив | 10,0-40,0 |
| аморфний та кристалічний діоксид кремнію | решта. |

10

Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601