



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

<p>(21) Номер заявки: u 2012 05200</p> <p>(22) Дата подання заявки: 27.04.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.11.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.11.2012, Бюл.№ 21</p>	<p>(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)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) КОМПЛЕКСНА ДОМІШКА ДЛЯ ВОГНЕТРИВКИХ 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.

5 Відомий [1] комплексний модифікатор бетону, який включає, мас. %: дисперсний мінеральний компонент з діоксидом кремнію 51,9-94,1 - зокрема, гірська порода та продукт газочиснення печей виплавки кристалічного кремнію, та спалюють кам'яне вугілля чи суміш
10 принаймні одного з вищевказаних компонентів з продуктом газочиснення 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-
15 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
20 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-
20 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
25 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
30 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
35 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
40 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.

45 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
50 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 редиспергуючому 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 $\text{K}(\text{Mg,Fe,Al})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 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

20 "Добавки для бетонів. Загальні технічні вимоги", в т.ч. на основі ефірів полікарбоксилату, наприклад, Castament FW 10 фірми BASF Construction Polymers GmbH, полікарбоксилат ViscoCrete Pulver (VC-105 P) - співполімер оксіетиленових та оксіпропіленових сполук та ін.

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

3 результатів випробувань впливає, що навіть поза межні 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-silica	Ам	Кр	ПВА	ПБА	Олігомери	С-3	СП-1	FW10	VC-105 P
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.

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. %								Рухливість, см	Межа міцності при стисненні, МПа		
			вапно гашене	пісок до 5мм, (M _{кр} =1,5)	Gorkal 70	в'язуче	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