



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **92992** (13) **U**
(51) МПК
С09К 109/00 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2014 04264</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.04.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.09.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2014, Бюл.№ 17</p>	<p>(72) Винахідник(и): Хоботова Еліна Борисівна (UA), Калмикова Юлія Сергіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Петровського, 25, м. Харків, 61002 (UA), Хоботова Еліна Борисівна, вул. Академіка Павлова, 311, кв. 148, м. Харків, 61168 (UA), Калмикова Юлія Сергіївна, вул. Другої П'ятирічки, 37/8, кв. 103, м. Харків, 61000 (UA)</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ РАДІАЦІЙНО БЕЗПЕЧНИХ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ НА ОСНОВІ ВІДВАЛЬНИХ ДОМЕННИХ ШЛАКІВ І МЕТАСИЛІКАТУ НАТРІЮ

(57) Реферат:

Спосіб виготовлення радіаційно безпечних шлаколужних в'язучих на основі відвальних доменних шлаків і метасилікату натрію шляхом розсіювання на фракції доменного шлаку, подрібнення і перемішування певної фракції шлаку і водного лужного компоненту, причому виготовлення шлаколужних в'язучих проводять з використанням у технологічному процесі подрібнених фракцій відвальних доменних шлаків зі значним вмістом гідралічно-активних мінералів і низьким рівнем радіоактивності, замішуванням і перемішуванням шлакового компоненту 42,4 % розчином метасилікату натрію $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$.

UA 92992 U

Корисна модель належить до складів шлаколузних в'язучих (ШЛВ) і може бути використана в промисловому і цивільному будівництві для приготування радіаційно безпечних будівельних розчинів і бетонів.

Відомий спосіб отримання ШЛВ [RU 2247697 C1. Шлаколузне в'язуче / Косенко Н.Ф., Багірова Е.Г. - Заявка 2003119779/03, 30.06.2003, опубл. 10.03.2005], що містить, мас. %: шлак гранульований - 54,55-94,45, натрієве рідке скло - 4,09-40,9, двозаміщений ортосилікат натрію $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - 0,46-4,55. Недоліками аналогу є: обмеження у використанні тільки одного різновиду доменного шлаку - гранульованого у вигляді темних гранул неправильної форми різного складу, а не відвального, складність схеми перемішування компонентів, складний і дорогий склад лужного активатора: натрієве рідке скло + двозаміщений ортосилікат натрію.

Відомий аналог [RU 2412124 C1. В'язуче / Шляхова Е.А., Акоюн А.П., Хачатрян С.С., Сагателян С.С., Некрасова І.А., Шляхова Ю.А. - Заявка: 2009144422/03, 30.11.2009, опубл. 20.02.2011] отримання ШЛВ з використанням гранульованого шлаку, метасилікату натрію, золи-винесення і додатковим диспергуванням спільно з гранульованим шлаком і золю-винесення і добавкою сахарози, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: метасилікат натрію в перерахунку на Na_2O - 5-7, зола-винесення - 6-8, сахароза - 0,05-0,5, гранульований шлак - решта. Недоліками способу є прив'язка параметрів технологічного процесу отримання ШЛВ до виду відходів конкретних підприємств: шлаків Маріупольського металургійного заводу і золи-винесення Новочеркаської ГРЕС, ускладнення складу шлакового компоненту в результаті присутності золи-винесення сухого відбору електрофільтрів і сахарози, відсутність радіаційного контролю фракцій шлаків і золи-винесення, висока вартість ШЛВ за рахунок введення добавки сахарози.

В якості прототипу обраний спосіб [RU 95100453 A1. Спосіб отримання шлаколузної бетонної суміші / Борбат П.Т., Лисиця В.С., Надисев Ю.Ф. - Заявка: 95100453/33, 16.01.95, опубл. 27.06.1996], виходячи з якого шлаколузна бетонна суміш виходить при перемішуванні певної фракції меленого гранульованого шлаку, заповнювача (пісок, щебінь, деревні відходи, великі фракції того ж шлаку та інші місцеві матеріали) і водного лужного розчину (метасилікату або дисилікату натрію). Недоліками прототипу є: використання тільки гранульованого доменного шлаку; витрати енергії на додаткову стадію пропускання через магнітно-вихрове поле з метою збільшення гідравлічної активності шлаку, що в підсумку підвищує вартість ШЛВ; відсутність радіаційного контролю окремих гранулометричних фракцій шлаку; багатоступінчатість процесу диспергування шлаку і його прив'язка до моменту перемішування всіх компонентів бетонної суміші; короткочасність підтримки високої гідравлічної активності в період 5-30 хв перед перемішуванням за рахунок присутності свіжорозмолотих мінералів силікатів кальцію.

В основу корисної моделі поставлено завдання забезпечення високої гідравлічної активності та одночасного зменшення питомої активності природних радіонуклідів утилізованого шлакового компоненту, вирішення екологічної проблеми за рахунок ліквідації шлакових відвалів при використанні фракцій відвальних доменних шлаків і метасилікату натрію, підтримки в часі високої активності в'язучого, отримання ШЛВ низької вартості з високими характеристиками міцності та спеціальними властивостями: високою щільністю і жаростійкістю.

Завдання вирішується за рахунок попереднього розсіювання відвальних доменних шлаків на гранулометричні фракції, використання в технологічному процесі фракцій з високим вмістом гідравлічно-активних мінералів і низьким рівнем радіоактивності, замішуванням і перемішуванням шлакового компоненту з 42,4 % розчином метасилікату натрію $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (густина $\rho = 1,32 \text{ г/см}^3$).

Схема способу виготовлення радіаційно безпечних ШЛВ представлена на кресленні. Відвальний доменний шлак з шлакового відвалу 1 надходить до блока розсіювання 2, в якому за допомогою набору сит здійснюють поділ шлаку на гранулометричні фракції. Фракції шлаку послідовно аналізуються на радіаційну безпеку в блоці 3 і на гідравлічну активність - в блоці 4. Відібрана фракція, що володіє високими гідравлічними властивостями і низькою питомою радіоактивністю, подрібнюється в кульовому млині 5 до питомої поверхні $270-495 \text{ м}^2/\text{кг}$. З кульового млина 5 шлакове борошно через дозатор 6 надходить на змішування шлаку і лужного компонента в ємність 7, яка оснащена лопатними мішалками. У ємність 7 через дозатор 8 і насос 9 подають лужної компонент (42,4 %-ий розчин метасилікату натрію), який попередньо готують і зберігають у резервуарі 10. Ретельно перемішане готове до застосування ШЛВ надходить і резервуар 11, далі - на споживання. Спосіб відносно простий і може бути здійснений за допомогою стандартного устаткування.

Розглянутий спосіб має наступні переваги: збільшення гідравлічної активності утилізованого шлакового компоненту, забезпечення радіаційної безпеки одержуваного продукту, підвищення

економічної та екологічної ефективності способу за рахунок використання відходу виробництва (відвального доменного шлаку), підтримання у часі високої активності в'язучого, отримання дешевих ШЛВ з високими характеристиками міцності.

5 Вибір фракцій відвальних доменних шлаків підприємств: ВАТ "Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського" (ДМК); ВАТ "Запоріжсталь"; ПАТ "Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча" (ММК); ПАТ "Алчевський металургійний комбінат" (АМК); ВАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг" ("АрселорМіттал"), які можна вважати перспективними для отримання ШЛВ та характеристики отриманих ШЛВ ілюструється такими прикладами.

10 Приклад 1 стосується визначення гранулометричного складу відвальних доменних шлаків. Представницькі проби відвальних доменних шлаків відбиралися методом квартування відповідно до правил, викладених у посібнику (Радіаційно-гігієнічна оцінка будівельних матеріалів, що використовуються в цивільному будівництві УРСР. - Київ, 1987. - С. 21). Розсіювання на гранулометричні фракції проводили за допомогою набору сит на віброплощадці. Були виділені наступні фракції: >20 мм, 10-20 мм, 5-10 мм, 2,5-5 мм, 1,25-2,5 мм, 0,63-1,25 мм і <0,63 мм.

15 Приклад 2 стосується забезпечення радіаційної безпеки фракцій відвальних доменних шлаків. Гамма-спектрометричним методом визначалася величина ефективної питомої активності $C_{\text{еф}}$, яка дорівнює зваженій сумі питомих активностей радію-226, торію-232 і калію-40 (НРБУ-97):

$$20 \quad C_{\text{еф}} = C_{\text{Ra}} + 1,31 C_{\text{Th}} + 0,086 C_{\text{K}}, \text{ Бк/кг,}$$

де 1,31 і 0,086 - зважені коефіцієнти відповідно для торію - 232 і калію - 40 по відношенню до радію - 226. Згідно з величиною $C_{\text{еф}}$. (таблиця 1) відвальні доменні шлаки і їх окремі фракції відносяться до першого класу радіаційної небезпеки при $C_{\text{еф}} \leq 370$ Бк/кг. Подібні матеріали можуть використовуватися в будівництві без обмеження. При цьому враховується γ -випромінювання будівельного матеріалу і не враховується виділення з пор матеріалу продукту розпаду ^{226}Ra - ізоотопів радону, присутність яких у повітрі приміщень збільшує легеневу дозу опромінення людини. Як радіаційно безпечні рекомендовані до утилізації фракції шлаків з одночасно найменшими величинами $C_{\text{еф}}$. і C_{Ra} , мм: >20 мм шлаку ВАТ "Запоріжсталь"; <0,63; 1,25-2,5 і 2,5-5,0 мм шлаку ММК; <0,63 мм і середня проба шлаку ДМК; 2,5-5,0 і 5,0-10,0 мм шлаку АМК; середня проба шлаку "АрселорМіттал".

30 Приклад 3 стосується визначення мінералогічного складу відвальних доменних шлаків на прикладі шлаку ДМК. Мінералогічний склад фракцій визначали за допомогою рентгенофазового аналізу для п'яти зразків відвального шлаку: фракцій >10 мм (частки білого і сірого кольору), 2,5-5 мм, <0,63 мм і середньої проби, два останніх зразка характеризуються низькою питомою активністю природних радіонуклідів (таблиця 2). За вмістом гідравлічно-активних мінералів середня проба рекомендована до утилізації у виробництві ШЛВ.

40 Приклад 4 стосується вибору фракцій шлаків, які одночасно характеризуються високими гідравлічними властивостями і низькою питомою радіоактивністю. Вибір фракцій шлаків за гідравлічною активністю спирався на кількісні критерії практичної утилізації доменних шлаків у виробництві в'язучих матеріалів: співвідношення оксидів головних елементів, відповідність модульної класифікації, масова частка гідравлічно-активних мінералів.

45 Основні кількісні показники складу доменних шлаків, що впливають на їх вибір в якості компонентів ШЛВ, та рекомендовані інтервали значень показників наведені в таблиці 3. Найбільш доцільно використовувати основні шлаки з модулем основності $M_o > 1$. У цьому випадку може використовуватися лужний компонент будь-якої групи. Метасилікат натрію відноситься до III групи лужних компонентів. Всі вибрані шлаки і фракції відповідають цьому критерію.

Згідно модулю активності M_a всі вибрані зразки шлаків відносяться до активних (таблиця 3).

50 За співвідношенням оксидів $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ практично в усіх шлаках завищений рекомендований інтервал 0,5-2,0, за винятком середньої проби шлаку ДМК і фракції >20 мм "Запоріжсталь". Однак, при використанні середніх проб шлаків ММК і "Запоріжсталь", величина відносини $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ дещо зменшується. При цьому M_a і M_o не виходять за межі рекомендованих оптимумів.

Таким чином, можна використовувати відвальні доменні шлаки ММК і "Запоріжсталь" без розсіювання на фракції.

Відношення оксидів глинозему шлаку до оксиду натрію лужного компоненту для зазначених фракцій шлаків $\frac{Al_3O_3}{Na_2O} < 1$, що забезпечує максимальну активність цементу і свідчить про достатню кількість луку для повної гідратації та взаємодію з амфотерними оксидами: Al_2O_3 і Fe_2O_3 .

5 Всі шлаки відрізняються досить високим вмістом гідралічно-активних мінералів: бредігіта, окерманіта і псевдоволластоніта (таблиця 3).

Співставлення з рівнем радіоактивності фракцій шлаків призвело до вибору перспективних для утилізації у виробництві ШЛВ фракцій шлаків: відвальні доменні шлаки ДМК і "АрселорМіттал" без розсіювання на фракції, гранулометричні фракції шлаків: >20 мм "Запоріжсталь", 2,5-5,0 мм ММК і >5 мм АМК.

10 Приклад 5 стосується обґрунтування вибору лужного компонента і визначення кількісних характеристик замішування фракцій шлаків лужним компонентом. Фракції відвальних доменних шлаків подрібнювали на кульовому млині до питомої поверхні $S_{уд.} = 270-495 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для змішування використовували 42,4 %-ий розчин метасилікату натрію. Кількісні показники процесу замішування наведені в таблиці 4.

15 Густина розчину рідкого скла $\rho = 1,32 \text{ г/см}^3$ оптимальна (Шлаколужні в'язучі та дрібнозернисті бетони на їх основі / під заг. ред. В.Д. Глуховського. - Ташкент: Узбекистан, 1980.-482 с.). Варіювання розчино-шлакового відношення (Р/Ш) для різних лужних компонентів в інтервалі 0,28-0,31 (таблиця 4) забезпечує споживання великих об'ємів відвальних шлаків і вирішення екологічної проблеми ліквідації шлакових відвалів.

20 Приклад 6 стосується визначення характеристик міцності ШЛВ. З в'язучого тіста формували кубики $2 \times 2 \times 2 \text{ см}^3$ і ущільнювали на лабораторному вібростолі з частотою 3000 кол./хв. Міцність зразків ШЛВ визначали на пресі марки Р-5 з трюма шкалами чутливості, кН: 0-10; 0-25; 0-50. Швидкість пресування 3 мм/хв.

25 Згідно [Будівельні матеріали. В'язуче шлаколужне. Технічні умови: ДСТУ Б В. 2.7-24-95. - [Чинний від 1996-01-01]. - К.: Держкоммітобудування України, 1995. - 19 с.] межа міцності на стиск ШЛВ, виготовлених на гранульованому доменному шлаку, на 28 добу - 30 МПа. Із досліджених ШЛВ найбільш наближене до даної вимоги в'язуче, виготовлене на основі метасилікату натрію і відвальних доменних шлаків і фракцій: 2,5-5,0 мм шлаку ММК (74 % на 90 діб.) і середньої проби шлаку ДМК (95 %) (таблиця 3). Випробування зразків ШЛВ на міцність при стиску ($R_{ст.}$) у різні терміни твердіння виявили збільшення $R_{ст.}$ в часі. Досягнення величини $R_{ст.} > 30 \text{ МПа}$ у віддалені терміни твердіння (240 діб) свідчить про підтримку в часі високої активності в'язучого і повне утворення мінералів ШЛВ при частковому переході сполук з аморфного стану в кристалічний.

35 Приклад 7 стосується забезпечення спеціальних властивостей ШЛВ: високої щільності і жаростійкості.

Щільність ШЛВ на 240 добу твердіння не менш ніж $2,0 \text{ г/см}^3$ (таблиця 3).

40 Жаростійкість. Рентгенофазовим аналізом в складі ШЛВ виявлені безводні алюмосилікати Са, Na і К, які утворюються з гідроалюмосилікатів в фазових перетвореннях, що протікають у часі. Наявність безводних мінералів обумовлює спеціальні властивості цементів, зокрема, жаростійкість ШЛВ.

Вогнетривкість ($^{\circ}\text{C}$) ШЛВ, розрахована за формулою (Кужварт М. Неметаллические полезные ископаемые. - М.: Мир, 1986. - 472 с)

$$^{\circ}\text{C} = \frac{360 + Al_2O_3 - RO}{0,228},$$

45 дорівнює для ШЛВ, виготовлених на розчині метасилікату натрію і відвальних шлаків підприємств "АрселорМіттал" і ММК, відповідно, $^{\circ}\text{C}$: 1463 і 1441, що відповідає вимогам, що пред'являються до жаротривких матеріалів (до $1580 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Наведені приклади підтверджують досягнення технічного результату при здійсненні заявленого способу.

50

Таблиця 1

Результати гамма-спектрометричного аналізу фракцій відвальних доменних шлаків

Гранулометрична фракція, мм	$C_{эф.}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th

Продовження таблиці 1

Шлак "Запоріжсталь"					
Середня проба		76,1±13	134	40,6	18,4
	>20	74,3±14	108	39,9	19,2
	10-20	77,6±14	126	42,6	18,5
	5-10	78,8±14	128	42	19,8
	2,5-5	89,3±11	155	48,5	21,1
	1,25-2,5	81,9±11	151	43,2	19,7
	0,63-1,25	77,1±11	140	39,8	19,4
	<0,63	75,2±11	119	39,3	19,7
Шлак ММК					
Середня проба		99,6±13	142	58,4	22,3
	>10	107±15	151	63,9	23,4
	5-10	112±17	161	64,5	25,9
	2,5-5	109±16	158	62,1	25,6
	1,25-2,5	105±14	161	59,8	24,2
	0,63-1,25	111±15	138	65,4	25,5
	<0,63	103±14	165	56,9	24,7
Шлак ДМК					
Середня проба		100±11	83,9	57,5	27,2
	>10	101±13	81	59,2	27
	5-10	101±12	75,7	58,8	26,9
	2,5-5	102±14	88,7	57,7	28
	1,25-2,5	109±14	78,8	64,4	28,6
	0,63-1,25	103±14	102	58,7	27,1
	<0,63	92±12	71,2	53,5	24,8
Шлак АМК					
	>10 мм	85,7±14	71,1	55,5	18,5
	5-10 мм	83,2±14	58,7	51,2	20,6
	2,5-5 мм	80,2±14	83,5	47,2	19,8
	1,25-2,5 мм	83,3±14	66,5	50,2	20,9
	0,63-1,25 мм	88,8±15	61,6	53,7	22,8
	<0,63 мм	83,3±12	75,3	49,4	21
Шлак "АрселорМіттал"					
Середня проба		16,5±4	-	12,8	2,8

Таблиця 2

Результати рентгенофазового аналізу
гранулометричних фракцій відвального доменного шлаку ДМК

Фаза	Масова частка мінералів (%) в гранулометричних фракціях, мм				
	<0,63	2,5-5,0	>10, колір		Середня проба
			світло-сірий	темно-сірий	
Геленіт $\text{Ca}_2\text{A}b_8\text{O}_7$	43,0	40,8	41,0	50,0	33,0
*Псевдоволластоніт CaSiO_3	13,3	14,7	16,7	12,9	16,5
Мервиніт $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	11,1	7,5	13,7	-	24,0
Ранкініт $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	10,7	12,2	1,9	28,0	5,5
*Окерманіт $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	6,2	5,7	6,0	4,9	4,2
Деллаїт $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	10,0	12,4	13,6	-	8,9
*Бредігіт $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	5,2	6,7	7,1	-	7,8
Ферат калію KFeO_2	-	-	-	1,5	-
Марказит FeS_2	-	-	-	2,6	-
*гідравлічно-активні мінерали					

Таблиця 3

Характеристики ШЛВ і фракцій доменних шлаків, які використовуються для їх отримання

Шлак металургійного комбінату, фракція, мм	Шлаки				ШЛВ			
	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} =$ = 0,5 – 2,0	$\text{Ma} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} =$ = 0,1 – 0,6	Мо	Масова частка гідравлічно-активних мінералів, %	$R_{\text{сж.}}$ (МПа) / ρ (г/см ³) при повітряно-сухому твердінні з 42,4 %-им розчином метасилікату натрію через інтервал часу, діб.			
	7	28			90	240		
ДМК, середня проба	1,79	0,12	1,69	28,5	9,75/2,15	20,3/2,19	28/2,12	41,88/2,1
"Арселор Міттал", середня проба	3,14	0,12	1,33	43,6	12,06/2,44	19,5/2,15	17,6/ 2,36	26,8/2,4
"Запоріжсталь", > 20 мм/середня проба	2,17	0,11	1,99	42,0	7,46/2,04	11,28/1,98	15,4/1,96	27,9/2,0
ММК, 2,5-5,0 мм/середня проба	3,19	0,19	2,75	33,7	10,5/2,23	17,8/2,20	22,3/2,08	42,6/2,2
АМК, > 5 мм/середня проба	3,09	0,15	3,93	43,1	2,88/2,11	10,65/2,09	12,9/2,04	29,5/2,0

Таблиця 4

Кількісні показники процесу замішування відвальних доменних шлаків розчином метасилікату натрію

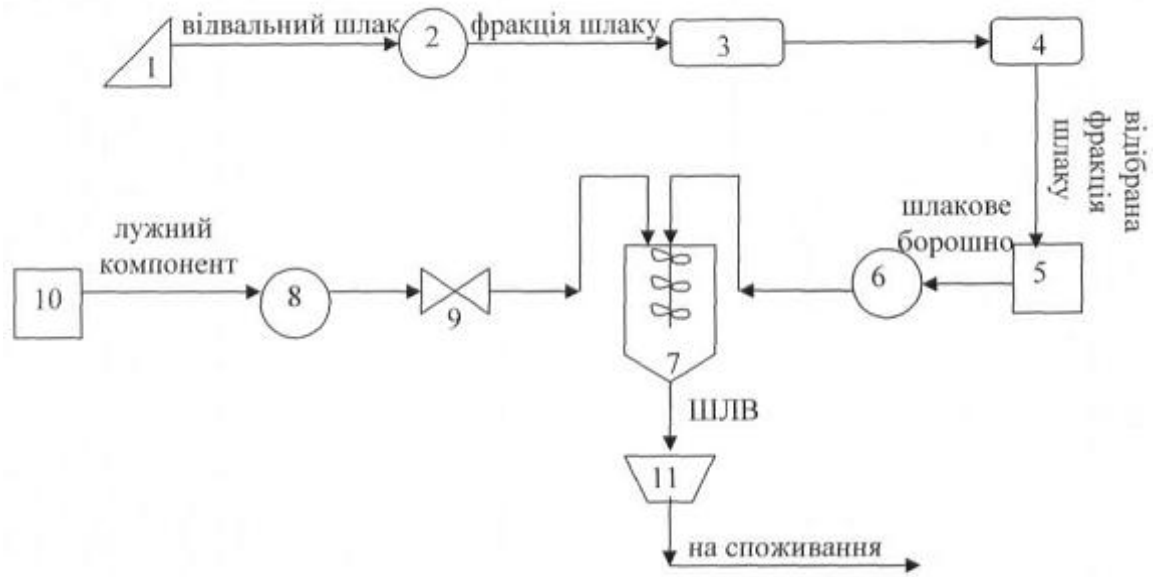
Кількісні показники процесу	Відвальні доменні шлаки металургійних комбінатів					
	ДМК	"АрселорМіттал"		"Запоріж-сталь"	ММК	АМК
		гран.	відв.			
Лужний компонент замішування	42,4 % розчин метасилікату натрію ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) ($\rho = 1,32 \text{ г/см}^3$)					
Розчино-шлакове відношення (Р/Ш)	0,28	0,31	0,28	0,31	0,31	0,28

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

Спосіб виготовлення радіаційно безпечних шлаколужних в'язучих на основі відвальних доменних шлаків і метасилікату натрію шляхом розсіювання на фракції доменного шлаку, подрібнення і перемішування певної фракції шлаку і водного лужного компоненту, який **відрізняється** тим, що виготовлення шлаколужних в'язучих проводять з використанням у технологічному процесі подрібнених фракцій відвальних доменних шлаків зі значним вмістом гідравлічно-активних мінералів і низьким рівнем радіоактивності, замішуванням і перемішуванням шлакового компоненту 42,4 % розчином метасилікату натрію $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$.

10



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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