



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **56391** (13) **U**
(51) МПК (2011.01)
C04B 28/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) КОМПЛЕКСНЕ В'ЯЖУЧЕ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ВУГЛЕВИДОБУТКУ**

1

2

(21) u201008552**(22)** 08.07.2010**(24)** 10.01.2011**(46)** 10.01.2011, Бюл.№ 1, 2011 р.**(72)** ХОБОТОВА ЕЛІНА БОРИСІВНА, ТОЛМАЧОВ
СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, УХАНЬОВА МАРИНА
ІВАНІВНА, ГРЕК АНДРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ**(73)** ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІ-
ЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, ХОБОТОВА
ЕЛІНА БОРИСІВНА, ТОЛМАЧОВ СЕРГІЙ МИКО-ЛАЙОВИЧ, УХАНЬОВА МАРИНА ІВАНІВНА, ГРЕК
АНДРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ**(57)** Комплексне в'яжуче з використанням відходів
вуглевидобутку, що містить портландцементний
клинкер, гіпс та гідравлічно активну добавку у ви-
гляді горілої породи, яке **відрізняється** тим, що
співвідношення компонентів наступне, мас. %:
горіла порода 10-30; гіпс 3-5; портландцементний
клинкер - решта.

Корисна модель відноситься до промисловості будівельних матеріалів і може бути використана при виготовленні в'яжучого, призначеного для виробництва бетонних і залізобетонних виробів промислового і цивільного призначення.

Відомий склад в'яжучого (Ru 2038335 С1. Вяжущее / Мальцев В.Т., Юндин А.Н., Ступень Н.С. - Заявка 5058172/33, 07.08.1992; Опубл. 27.06.1995), що містить в якості активної добавки горілу породу при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: каустичний магнезит - 20,5-30,5, бішофіт - 8,2-12,4, горіла порода - 30,5-40,5, вода - інше.

Відомий також склад в'яжучого (Ru 2024459 С1. Вяжущее / Боднар Ю.В. [UA], Якимечко Я.Б. [UA], Ференц Н.А. [UA] - Заявка 4886745/33, 04.12.1990; Опубл. 15.12.1994) на основі горілої породи з наступним співвідношенням компонентів, мас. %: вапно 10-30; фосфогіпс 4,5-5,5; відходи виробництва синтетичних жирних кислот на основі сульфату натрію 1-2; горіла порода - інше. Характеристика в'яжучого: міцність при стиску після пропарювання для тіста 14,8-26,9 МПа, для розчину 9,8-16,2 МПа, через 28 діб після пропарювання 16,5-30,5 МПа, коефіцієнт розм'якшення 0,83-0,93, міцність при згині після пропарювання для розчину 1,6-2,73.

Недоліками даних складів в'яжучих є значний вміст горілої породи, що обумовлює невисокі показники механічних властивостей (показників міцності) та недовговічність будівельних матеріалів на основі в'яжучих.

Відомий склад в'яжучого з використанням відходів вуглевидобутку (UA 38952 А. В'яжуче з вико-

ристанням відходів вуглевидобутку (варіанти) і спосіб його одержання / Чернишов С.І., Потапов Ю.О., Філіпов Б.Є., Самедов А.М., Кравець В.Г., Самедов Р.А. - Заявка 2000126945, 05.12.2000; Опубл. 15.05.2001, Бюл. №4), що містить відходи здебільше у вигляді горілих порід, вапно та гіпс, суперфосфат або амонізований суперфосфат, клинкерні мінерали, хлористий кальцій CaCl_2 , кремнефтористий натрій Na_2SiF_6 або кремнефтористий магній MgSiF_6 та сульфат магнію MgSO_4 , причому вапно являється випаленим, гіпс - природний $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або гіпсовий ангідрид CaSO_4 при наступному співвідношенні інгредієнтів, мас. %: горілі породи -30-40; вапно - 3-5; гіпс - 5-6; суперфосфат або амонізований суперфосфат -4-7; клинкерні мінерали - 40-60; хлористий кальцій - 1-3; кремнефтористий натрій або кремнефтористий магній - 0,5-2; сульфат магнію - 0,1-1.

Недоліками даного в'яжучого є багатокомпонентність складу, що приводить до збільшення витрат на виробництво, та необґрунтоване введення збудників інертних матеріалів відходів на стадії подрібнення всіх складових.

У якості прототипу обраний склад в'яжучого для бетонів (UA 13978. В'яжуче для бетонів / Саницький М.А., Боднар Ю.В., Соболь Х.С., Шийко О.Я., Мельник В.М., Конюх І.Є., Чемерис М.М. - Заявка 5015106/SU, 08.07.1991; Опубл. 25.04.1997, Бюл. №2), що включає портландцементний клинкер, гіпс двоводний, мінеральну добавку і пластифікатор форміатноспиртовий. В якості мінеральної добавки в'яжуче містить горілу породу і додатково твердий продукт сульфатних вод виробництва синтетичних жирних кислот на основі су-

(19) UA (11) **56391** (13) **U**

льфату натрію при наступному вмісті компонентів, мас. %: пластифікатор форміатноспиртовий 0,3-0,8; гіпс двоводний 1,0-2,5; горіла порода 8,0-16,0; твердий продукт сульфатних вод виробництва синтетичних жирних кислот на основі сульфату натрію 3,0-5,0; портландцементний клінкер - інше.

Недоліком складу в'язучого є незначний вміст горілої породи, внаслідок чого багатотоннажні горілі породи вугільних териконів залишаються не утилізованими, тобто, не вирішується проблема антропогенного навантаження на навколишнє середовище. Крім того, до складу в'язучого входить твердий продукт сульфатних вод виробництва синтетичних жирних кислот на основі сульфату натрію, що приводить до збільшення собівартості в'язучого.

В основу корисної моделі поставлено задачу підвищення рівня утилізації відходів вуглевидобутку у вигляді горілих порід вугільних териконів за рахунок вдосконалення складу в'язучого на основі горілої породи.

Поставлена задача вирішується тим, що комплексне в'язуче з використанням відходів вуглевидобутку, що містить портландцементний клінкер, гіпс та гідралічно активну добавку у вигляді горілої породи, згідно до корисної моделі характеризується наступним співвідношенням компонентів, мас. %: горіла порода 10-30; гіпс 3-5; портландцементний клінкер - інше.

Спосіб виготовлення комплексного в'язучого з використанням відходів вуглевидобутку полягає у тому, що віддозований клінкер, гіпс та висушена і подрібнена у дробарці горіла порода надходять в цех помелу клінкеру для приготування комплексного в'язучого. Подрібнення всіх складових комплексного в'язучого проводять сумісно до тоніни 3000-3500 см²/г питомої поверхні.

Обґрунтування складу комплексного в'язучого з використанням відходів вуглевидобутку потребує проведення спеціальних досліджень щодо визначення радіоактивності горілої породи, хімікомінералогічного складу і гідралічних властивостей та ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Стосується забезпечення радіаційної безпеки горілої породи вугільних териконів. Гамма-спектрометричним методом визначалася величина ефективної питомої активності ($C_{\text{еф.}}$), яка дорівнює зваженій сумі питомої активності радію-226, торію-232 і калію-40 (НРБУ-97):

$$C_{\text{еф.}} = C_{\text{Ra}} + 1,31 C_{\text{Tn}} + 0,085 C_{\text{K}}, \text{ Бк/кг,}$$

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

Згідно величині $C_{\text{еф.}}$ представницька проба горілої породи (251 Бк/кг), як і її окремі фракції (240-305 Бк/кг), відноситься до I класу радіаційної небезпеки будівельних матеріалів, для якого $C_{\text{еф.}}$ не повинна перевищувати величину 370 Бк/кг. Подібні матеріали можуть використовуватися в будівництві без обмеження.

Приклад 2. Стосується визначення мінералогічного складу горілої терриконної породи шахти

"Ольховатська". Мінералогічний склад горілої породи визначався за допомогою рентгенофазового аналізу для зразків трьох фракцій: > 20 мм і < 0,63 мм, що характеризуються найнижчою та найвищою питомою радіоактивністю відповідно, та 2,5-5 мм, для якої характерна середня радіоактивність. Рентгенофазовим аналізом виявлено наступні мінерали у складі горілої породи: кварц SiO_2 (33,7-46,5%), брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,55-10,3%), гематит Fe_2O_3 (2,96-7,79%), альбіт $0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (2,3-8,8%) та іліт $0,5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (39,4-51,1%).

Основними мінеральними компонентами зразків горілої породи являються кварц і гідроксоалюмосилікат калію, вміст яких вищий в крупних фракціях, ніж в дрібній. Незначна кількість гідрофосфату кальцію і алюмосилікату натрію міститься переважно в дрібній фракції, при цьому остання фаза відсутня в крупній фракції. Позитивною рисою при оцінці горілих порід з позиції їх використання як компоненту в'язучого є відсутність невипаленого вугілля і колчеданів.

Приклад 3. Стосується визначення показників гідралічної активності фракцій горілої породи. Гідралічну активність горілої породи можна охарактеризувати розрахунковим методом за допомогою модулів активності (M_a), силікатного модуля (M_c) і глинисто-залізного модуля ($M_{\text{г.з.}}$):

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

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

$$M_{\text{г.з.}} = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) : (\text{SiO}_2).$$

Результати розрахунків M_a , M_c і $M_{\text{г.з.}}$ за сумарним вмістом оксидів у кристалічних фазах фракцій наведено в табл. 1. Розрахувати M_o не виявилось можливим, оскільки до складу горілої породи не входять оксиди CaO і MgO.

Чим більше модуль активності і менше силікатний модуль, тим вище хімічна активність і сильніше виражені гідралічні властивості порід. В середньому величина силікатного модуля вкладається в границю до 2,4 для кислих прихованоактивних порід.

Класифікація зразків за активністю як залістих горілих порід показує, що всі три фракції горілої породи відносяться до високоактивних ($M_{\text{г.з.}} > 0,45$).

Таким чином, внаслідок незначної відмінності зразків породи різних фракцій за хімічним складом і гідралічними властивостями розділення її на окремі гранулометричні фракції не є доцільним.

Приклад 4. Стосується визначення гідралічної активності горілої породи експериментальними методами. Значення вмісту активних оксидів SiO_2 , Al_2O_3 і Fe_2O_3 в породах знаходиться відповідно до фіксації вапна з водного розчину. Подрібнену навіску середньої проби горілої породи (10г) витримували в розчині CaO із початковою концентрацією 5,625%. Концентрація CaO контролювалася через 1 і 3 доби в процесі взаємодії з породою титриметричним методом.

Поглиняльна здатність горілих порід шахти "Ольховатська", що через 1 добу складала 211,4мг/г, а через 3 доби - 323,4мг/г, порівнянна з кількісними показниками для кислих гідралічних добавок: опаловидних порід (трепелів, діатомітів, опок) - 250-400мг/г. Така висока поглиняльна здатність свідчить про значну гідралічну активність і можливість використання горілих порід в якості активної добавки до цементного клінкеру.

Висока гідралічна активність горілої породи підтверджена в дослідгах по визначенню адсорбційної активності.

Статичну обмінну ємкість (СОЄ) породи при поглинанні індикатора метиленового синього (МС) визначали за формулою

$$COE = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг/г,}$$

де C_1 - початкова концентрація МС, 0,01г/л; C_2 - концентрація МС після адсорбції, г/л; V - об'єм розчину МС при адсорбції, 50мл; m - маса навіски відвальної горілої породи, 0,5г.

Зміна оптичної щільності (D) розчину МС у порівнянні з початковим значенням $D = 1,1$ ($C_{МС} = 0,01\text{г/л}$) лежить в інтервалі 0,61-1,096. За 3 доби оптична щільність зменшується на 99,6 %. За величиною різниці оптичної щільності досліджену породу можна віднести до групи адсорбентів, що характеризуються дуже високою адсорбційною активністю і величиною ємкості поглинання 5-30мг-екв (Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород / Г.И. Книгина. - М.: Стройиздат, 1966. - 297с.). Про високу сорбційну ємкість горілої породи свідчить величина ефективності сорбційного очищення розчину індикатора: протягом 15хв. вона досягає 59%, за добу виходить на максимально високе значення 97,5%.

Приклад 5. Стосується підбору співвідношення компонентів в'язучого.

Були випробувані зразки комплексного в'язучого із вмістом горілої породи 10, 20, 30, 40 і 50%, гіпсу 3-5%, портландцементний клінкер - інше. Формування зразків відбувалося за допомогою вібрування та пресування.

Випробування зразків навантаженням проводилися у відповідності до ГОСТ 310.4 "Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии". Залежність міцності на стиск зразків комплексного в'язучого від вмісту горілої породи при формуванні зразків вібруванням через 3, 7 та 28 діб ілюструється Фіг.1. На Фіг.2 показана залежність міцності на стиск зразків комплексного в'язучого від вмісту горілої породи при формуванні зразків пресуванням. Стабілізація показників міцності незалежно від умов формування зразків відбувається в діапазоні 10-30% вмісту горілої породи у складі в'язучого.

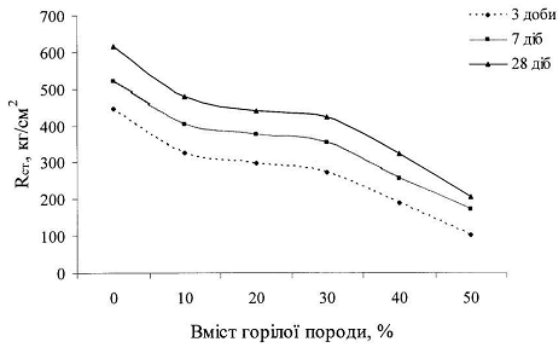
Таким чином, діапазон введення горілої породи як гідралічно активного компоненту комплексного в'язучого становить 10-30% за умови відповідності в'язучого вимогам до фізико-механічних властивостей.

Розглянуте комплексне в'язуче має наступні переваги: забезпечує вирішення екологічної проблеми накопичення багатотоннажних відходів вуглевидобутку внаслідок їх використання для виробництва в'язучого, що відповідає вимогам радіаційно-радіаційної безпеки та вимогам до фізико-механічних властивостей; розширення сировинної бази та зниження витрат на виробництво в'язучих матеріалів.

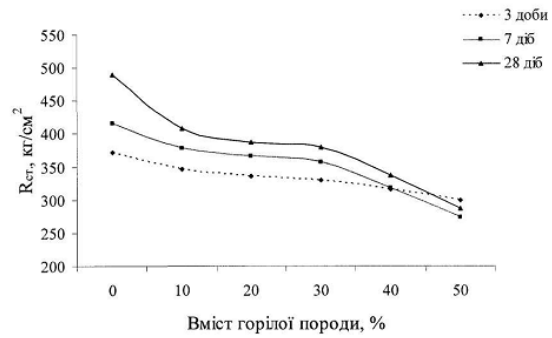
Таблиця 1

Процентний вміст оксидів елементів у зразках горілої породи різних фракцій і величина їх модулів активності, силікатного та глинітно-залізного модулів

Фаза	Фракція < 0,63мм			Фракція 2,5-5мм			Фракція >20мм		
	Масова частка, %			Масова частка, %			Масова частка, %		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
SiO ₂	33,7		-	39,5	-	-	46,5	-	-
Fe ₂ O ₃	-		7,79	-	-	6,5	-	-	2,96
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	-		-	-	-	-	-	-	-
0,5Na ₂ O·0,5Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	6,0	1,72	-	1,58	0,45	-	-	-	-
0,5K ₂ O·2Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·1,5H ₂ O	11,9	20,2	-	15,4	26,2	-	13,9	23,63	-
Сумарний вміст оксиду за всіма мінералами фракції	51,6	21,92	7,79	56,48	26,65	6,5	60,4	23,63	2,96
M _a	0,42			0,47			0,39		
M _c	2,35			2,12			2,56		
M _{т.з.}	0,58			0,59			0,44		



Фіг. 1



Фіг. 2