



(51) МПК
E21F 15/00 (2006.01)
C04B 7/153 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
E21F 15/00 (2021.05); *C04B 7/153* (2021.05); *C04B 28/02* (2021.05); *C04B 40/00* (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020139982, 05.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 05.12.2020

Дата регистрации:
 23.08.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.12.2020

(45) Опубликовано: 23.08.2021 Бюл. № 24

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
 Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой
 Т.М.

(72) Автор(ы):

Мишин Дмитрий Анатольевич (RU),
 Ващенко Дмитрий Александрович (RU),
 Трепалин Дмитрий Викторович (RU),
 Пузанов Михаил Иванович (RU),
 Морозова Ирина Александровна (RU),
 Онищук Виктор Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 "ЦЕМ-ТЕХНОЛОГИИ" (ООО
 "ЦЕМ-ТЕХНОЛОГИИ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: Калмыков В.Н. и др. О
 возможности применения смешанного
 вяжущего на основе цемента и доменного
 граншлака ОАО "Северсталь" в закладочных
 смесях на нефтетитановой шахте Ягорского
 горно-химического комплекса", семинар 13,
 2005 г. с. 182-186. RU 2433274 C1, 21.21.2011. RU
 2739003 C1, 21.12.2002. СА 2352926 C2,
 13.03.2007.

(54) Способ получения малоклинкерного гидравлического вяжущего на основе металлургических шлаков для изготовления закладочных смесей

(57) Реферат:

Изобретение относится к промышленности строительных материалов, а именно к получению малоклинкерного гидравлического вяжущего на основе металлургических шлаков для изготовления закладочных смесей. Способ получения малоклинкерного гидравлического вяжущего на основе доменного металлургического шлака Череповецкого металлургического комбината для изготовления закладочных смесей включает измельчение гранулированного доменного шлака Череповецкого металлургического комбината - ЧМК с последующим смешением измельченного шлака с цементом. Что дополнительно измельчают металлургический шлак Оскольского

электрометаллургического комбината - ОЭМК, причем измельчение каждого из указанных шлаков осуществляют с введением активатора - раствора силиката натрия в количестве 0,5%, в пересчете на сухое от массы измельчаемого шлака, при этом гранулированный доменный металлургический шлак измельчают до удельной поверхности 300-400 м²/кг, а измельчение металлургического шлака Оскольского электрометаллургического комбината осуществляют до удельной поверхности 400-500 м²/кг, после чего измельченные активированные шлаки смешивают с цементом марки ЦЕМ I 42,5 в соотношении (мас.%) цемент : шлак, равным

34:66, соответственно, причем на 4 части активированного шлака ЧМК берут 1 часть

активированного шлака ОЭМК. 4 табл.

R U 2 7 5 3 8 0 2 C 1

R U 2 7 5 3 8 0 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
E21F 15/00 (2006.01)
C04B 7/153 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

E21F 15/00 (2021.05); C04B 7/153 (2021.05); C04B 28/02 (2021.05); C04B 40/00 (2021.05)(21)(22) Application: **2020139982, 05.12.2020**(24) Effective date for property rights:
05.12.2020Registration date:
23.08.2021

Priority:

(22) Date of filing: **05.12.2020**(45) Date of publication: **23.08.2021 Bull. № 24**

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.
Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Mishin Dmitrij Anatolevich (RU),
Vashchenko Dmitrij Aleksandrovich (RU),
Trepalin Dmitrij Viktorovich (RU),
Puzanov Mikhail Ivanovich (RU),
Morozova Irina Aleksandrovna (RU),
Onishchuk Viktor Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"TSEM-TEKHNOLOGII" (OOO
"TSEM-TEKHNOLOGII") (RU)**(54) **METHOD FOR OBTAINING A LOW-CLINKER HYDRAULIC BINDER BASED ON METALLURGICAL SLAGS FOR THE MANUFACTURE OF FILLING MIXTURES**

(57) Abstract:

FIELD: construction materials industry.

SUBSTANCE: invention relates to the construction materials industry, namely to the production of a low-clinker hydraulic binder based on metallurgical slags for the manufacture of filling mixtures. The method for obtaining a low-clinker hydraulic binder based on the blast furnace metallurgical slag from the Cherepovets Metallurgical Combine for the manufacture of filling mixtures includes grinding granulated blast furnace slag of the Cherepovets Metallurgical Combine (CHMC), followed by mixing the crushed slag with cement. Metallurgical slag from the Oskol Electrometallurgical Combine (OEMC) is additionally crushed, and the grinding of each of these slags is carried out with the

introduction of an activator, a solution of sodium silicate in an amount of 0.5%, based on the dry mass of the crushed slag, while the granulated blast furnace metallurgical slag is crushed to a specific surface of 300-400 m²/kg, and the grinding of the metallurgical slag of the OEMC is carried out to a specific surface of 400-500 m²/kg, after which the crushed activated slags are mixed with CEM I 42.5 cement in a ratio (wt. %) cement : slag equal to 34:66, respectively, and 1 part of activated slag from the OEMC is taken per 4 parts of activated slag from the CHMC.

EFFECT: extension of the range of construction material production methods.

1 cl, 4 tbl

Настоящее изобретение относится к промышленности строительных материалов, а именно к получению малоклинкерного гидравлического вяжущего на основе металлургических шлаков для изготовления закладочных смесей.

Производство цемента, в частности производство клинкера, все еще является 5 причиной мощных выбросов углекислого газа. Следовательно, существует потребность в способе, позволяющем получать вяжущие смеси типа шлакопортландцементов для изготовления закладочных смесей на основе металлургических шлаков, что к тому же решает экологические проблемы, связанные с изъятием из оборота земель занятых 10 шлаковыми отвалами, которые могут загрязнять окружающую среду, значительными затратами на последующую рекультивацию земель.

Шлакопортландцемент - гидравлическое вяжущее вещество, твердеющее в воде и на воздухе. Он получается путем совместного тонкого помола клинкера и 15 гранулированного доменного (или электротермофосфорного) шлака с необходимым количеством гипса. Допускается раздельный помол компонентов и их последующее смешение. Количество доменного шлака в шлакопортландцементе должно быть не менее 21% и не более 80% (от массы цемента). Допускается замена до 10% шлака 20 трепелом или активной минеральной добавкой.

Незначительное содержание в цементном камне $\text{Ca}(\text{OH})_2$ повышает стойкость 25 шлакопортландцемента в мягких и сульфатных водах по сравнению с портландцементом. Тепловыделение при твердении шлакопортландцемента в 2-2,5 раза меньше, чем у 30 портландцемента, поэтому он является самым подходящим цементом для бетона массивных конструкций. Шлакопортландцемент выгодно отличается от пуццоланового портландцемента умеренной водопотребностью, более высокой воздухоустойкостью и морозостойкостью. Он успешно применяется как для надземных, так и подземных и 35 подводных частей сооружений. Стоимость его на 15-20% ниже стоимости портландцемента. (интернет-источник: <http://dspace.bstu.ru/bitstream/123456789/1404/1/4.%20Лесовик.pdf>)

Известна строительная смесь на основе сталеплавильного шлака (патент RU2647010, 40 опубликован 13.03.2018) предназначенная для ремонтных и восстановительных работ. Достижимый технический результат - уменьшение срока схватывания и повышение прочности затвердевшей смеси. Быстротвердеющая строительная смесь содержит 30 массовые проценты компонентов: портландцемент - 55-65%; сталеплавильный шлак - 25-30%; гипс - 10-15%. В качестве сталеплавильного шлака используется электросталеплавильный шлак, выдержанный в течение 6-8 месяцев в нормальных 35 условиях (иначе,

стабилизированный электросталеплавильный шлак), подвергнутый, перед введением в смесь, помолу до удельной поверхности $5200 \text{ см}^2/\text{г}$. Смесь изготовлена путем 40 совместного помола компонентов до удельной поверхности $6770 \text{ см}^2/\text{г}$.

Недостатком является необходимость выдерживания более полугода 40 сталеплавильного шлака в нормальных условиях, а также слишком высокая скорость затвердевания смеси, что не подходит для ее применения как закладочной смеси.

В публикации CN11302676A, 2020-06-19 описан способ добавления микропорошка 45 шлака в цемент и бетон. Изобретение включает в себя следующие этапы: использование микропорошка шлака с крупностью $400-450 \text{ м}^2/\text{кг}$ для приготовления цемента марок 425 и 425R, а также использование микропорошка шлака с крупностью $400-450 \text{ м}^2/\text{кг}$ для приготовления цемента марок 525 и 525R. Согласно изобретению микропорошок 45 шлака используется в качестве добавки к бетону для эквивалентной замены 20-70%

цемента, так что получается бетон с высокой прочностью, и высокими эксплуатационными характеристиками; и путем добавления микропорошка шлака в цемент и бетон, исходя из того, что качество продукции гарантировано, стоимость производства значительно снижается, сокращаются все более дефицитные ресурсы для обжига клинкера, кроме того, производимые цемент и бетон имеют преимущества: хорошая стойкость к щелочам, высокая прочность, долговечность и высокая производительность позволяют повысить эффективность использования отходов, снизить уровень загрязнения и достичь хороших рыночных перспектив. Недостатком является не полное раскрытие изобретения, так как не указано какой именно шлак используют при реализации указанного способа.

Известен способ по патенту RU № 2186989, где раскрыт способ получения закладочной смеси, включающей мас. %: цемент - 4,0-6,8; молотый доменный гранулированный шлак - 9,7-16,5; аморфные осадки нейтрализации серной кислоты известняком - 31,7-40,8; гидрокосульфат железа (III) - 1,2-2,0; вода - остальное. Недостатком является наличие дополнительной операции - предварительной обработки аморфных осадков водным раствором гидрокосульфата железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. Кроме того, низкое количество доменных шлаков в составе и недостаточно высокая механическая прочность.

В патенте PL422049A1 от 2019-01-02 раскрыто щелочно-активированное шлаковое связующее, содержащее гранулированный доменный шлак с удельной поверхностью 2000 - 7000 $\text{см}^2/\text{г}$ по Блейну, в количестве 10-95 мас.%, щелочной активатор в виде гидроксида натрия и / или карбоната натрия и / или жидкого стекла, и активная минеральная добавка. Это связующее характеризуется тем, что активной минеральной добавкой являются отходы процесса флотации металлических руд, предпочтительно медных руд, в количестве 1-90 мас.%, удельная поверхность которых составляет 2000-10000 $\text{см}^2/\text{г}$ по Блейну и которые предварительно были обработаны обжигом при 600-900°C в течение 1-300 мин. Отходы содержат по массе, в качестве основных оксидов: 20-70% SiO_2 , 5-30% CaO , 1-6% K_2O , 5-15% Na_2O , 2-10% MgO , 2-15 Al_2O_3 , при этом щелочной активатор входит в состав связующего в количестве 5-40% по массе, в виде порошка или водного раствора с концентрацией 5% к насыщенному раствору. Недостатком является необходимость обжига отходы процесса флотации металлических руд, предпочтительно медных руд.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения смешенного вяжущего (интернет-источник: <https://cyberleninka.ru/article/n/o-vozmozhnosti-primeneniya-smeshannogo-vyazhushego-na-osnove-tsementa-i-domennogo-granulirovannogo-shlaka-oao-severstal-v-zakladochnyh> Калмыкова В.Н. и др. О возможности применения смешанного вяжущего на основе цемента и доменного граншлака ОАО «Северсталь» в закладочных смесях на нефтетитановой шахте Ягорского горно-химического комплекса», семинар 13, 2005 г. с. 182-186) представляющего собой смесь цемента ОАО «Михайловцемент» с маркой прочности М400 и измельченного шлака ЧМК до удельной поверхности 200-300 $\text{м}^2/\text{кг}$. Недостатком описанного способа является пониженная прочность получаемого вяжущего.

Задача создания изобретения - создание способа получения малоклинкерного гидравлического вяжущего для изготовления закладочных смесей с использованием металлургического шлака Оскольского электрометаллургического комбината (далее ОЭМК) и гранулированного доменного шлака Череповецкого металлургического комбината (далее ЧМК).

Технический результат - снижение доли клинкера в цементе при использовании металлургического шлака ОЭМК, практически не обладающего гидравлической активностью, и достижении при этом показателя прочность на сжатие (МПа), сравнимую с чистым цементом марки ЦЕМ I 42,5 или с шлакопортландцементом с содержанием доменного гранулированного шлака от 36% до 65%, класса прочности 32,5, нормальнотвердеющим (ГОСТ 31108-2003).

Дополнительный технический результат - решение экологических проблем, связанных с реализацией металлургического шлака ОЭМК, обладающего низкой гидравлической активностью, что ограничивает возможности его использования. А также снижение стоимости закладочной смеси за счет снижения в смеси количества шлака ЧМК.

Способ заключается в измельчении гранулированного доменного шлака Череповецкого металлургического комбината - ЧМК с последующим смешением измельченного шлака с цементом, дополнительно измельчают металлургический шлак Оскольского электрометаллургического комбината - ОЭМК, причем измельчение каждого из указанных шлаков осуществляют с введением активатора - раствора силиката натрия в количестве 0,5%, в пересчете на сухое от массы измельчаемого шлака, при этом гранулированный доменный металлургический шлак измельчают до удельной поверхности 300-400 м²/кг, а измельчение металлургического шлака Оскольского электрометаллургического комбината осуществляют до удельной поверхности 400-500 м²/кг, после чего измельченные активированные шлаки смешивают с цементом марки ЦЕМ I 42,5 в соотношении (мас.%) цемент : шлак, равным 34:66, соответственно, причем на 4 части активированного шлака ЧМК берут 1 часть активированного шлака ОЭМК.

Соотношение 34 мас.% цемента к 66 мас.% шлака выбрано исходя из требования ГОСТ 31108-2016 к типу цемента ЦЕМ III/B.

Новизна и изобретательский уровень заключаются в том, что из уровня техники неизвестно использование металлургического шлака с низкой гидравлической активностью для изготовления закладочных смесей, а также возможность активации такого шлака раствором силиката натрия в количестве всего 0,5% (в пересчете на сухое) от массы измельчаемого шлака.

Шлаки ЧМК (источник: Калиновская, Н.Н. О возможности применения молотого доменного гранулированного шлака ПАО «Север-сталь» в цементных системах / Н.Н. Калиновская, К.С. Аль-Мусави, Д. В. Кузнецов // Проблемы современного бетона и железобетона : сб. науч. тр. / Ин-т БелНИИС; редкол.: О. Н. Лешкевич [и др.]. - Минск, 2020. - Вып. 12. - С. 120-130. <https://doi.org/10.35579/2076-6033-2020-12-08>, таблица 1) и ОЭМК (источник: Шаповалов Н.А., Загороднюк Л.Х., Тикунова И.В., Щекина А.Ю., Шкарин А.В. ШЛАКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА - ЭФФЕКТИВНОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ // Фундаментальные исследования. - 2013. - № 1-1. - С. 167-172; URL: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=30913> характеризуются представленным химическим составом.

Химический состав шлака ЧМК и ОЭМК, мас.% ЧМК SiO₂ - 37,28, CaO - 37,41 Al₂O₃ - 10,29, MgO - 12,3, Fe₂O₃ + FeO - 0,13 MnO - 0,43, Cr₂O₃ - меньше 0,01, P₂O₅ - 0,02 ОЭМК SiO₂ - 20,0-35,0, CaO - 40,0-50,0, Al₂O₃ - 2,0-8,0, MgO - 4,0-12,0, Fe₂O₃ + FeO 1,0-7,0, MnO - 0,5-2,0, Cr₂O₃ - 0,4-1,5, P₂O₅ - 0,05 - 0,2, SO₂ - 0,03-0,1.

Лабораторные исследования показали, что активация шлака ЧМК, и так обладающего достаточно хорошей гидравлической активностью, раствором силиката натрия в количестве 0,5% от массы шлака позволяет повысить прочность смеси

активированного шлака ЧМК с цементом в соотношении 80:20 соответственно уже при достижении удельной поверхности шлака $350 \text{ м}^2/\text{кг}$. При удельной поверхности Череповецкого шлака $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ прочность цемента возрастает за счет активации с 17,8 до 24,8 МПа, т. е. на 39%.

Измельчение шлака ЧМК с активатором до удельной поверхности $450 \pm 50 \text{ м}^2/\text{кг}$ и выше увеличивает прочность цемента незначительно, но требует больших энергозатрат, поэтому экономически не выгодно (таблица 1).

Влияние удельной поверхности шлаков Череповецкого металлургического комбината и шлаков ОЭМК на прочность при сжатии цементов в малых образцах представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Влияние удельной поверхности шлаков Череповецкого металлургического комбината и шлаков на прочность при сжатии цементов в малых образцах 1,41´1,41´1,41 см

№ п.п.	Состав гидравлического вяжущего, %		Удельная поверхность шлака, $\text{м}^2/\text{кг}$	Условия активации шлака	Прочность при сжатии, МПа		
	Шлак	Цемент марки ЦЕМ I 42,5			2 сут	7 сут	28 сут
1	80	20	350	Нет	1,1	5,7	17,8
2	80	20	350	0,5%	1,1	6,0	24,8
3	80	20	450	силиката натрия	0,6	7,0	25,1

Примечание: Для всех образцов отношение Затворителя (воды, кг) к Вяжущему (кг) В/Ц=0,31

Шлак ОЭМК практически не обладает гидравлической активностью. Прочность образцов шлакопортландцемента при использовании только шлака ОЭМК мала. Поэтому для активации шлак ОЭМК измельчали до удельных поверхностей, превышающих значения Череповецкого шлака. Активация шлака ОЭМК раствором силиката натрия, в количестве 0,5% от массы шлака, в смеси с цементом в соотношении 80:20 соответственно, позволила повысить прочность смеси цемента с активированным шлаком ОЭМК с удельной поверхностью $450 \text{ м}^2/\text{кг}$ с 6,9 МПа до 8,5 МПа, т.е. на 23%, а с удельной поверхностью $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ всего на 16%. Следовательно, изменение удельной поверхности неактивированного шлака с 450 до $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ не привело к увеличению гидравлической активности шлака (Таблица 2).

Таблица 2

Влияние удельной поверхности шлаков ОЭМК на прочность при сжатии цементов в малых образцах 1,41´1,41´1,41 см

№ п.п.	Состав вяжущего, %		Удельная поверхность шлака, м ² /кг	Условия активации шлака	Прочность при сжатии, МПа		
	Шлак	Цемент марки ЦЕМ I 42,5			2 сут	7 сут	28 сут
1	80	20	450	Нет	1,0	4,8	6,9
2	80	20	600	Нет	0,9	4,5	7,1
5	80	20	450	0,5% силиката натрия	1,7	5,4	8,5
6	80	20	600		1,4	4,9	8,3

Примечание: Для всех образцов отношение Затворителя (воды, кг) к Вяжущему (кг)
В/Ц=0,27

Это подтверждает изобретательский уровень заявленного изобретения, т.к. из уровня техники известно, что повышение удельной поверхности положительно влияет на увеличение прочности смесей аналогичного назначения.

Ввод 0,5% силиката натрия от массы шлака при измельчении металлургического шлака ОЭМК также повышает эффективность процесса помола. Это видно на снижении остатков на ситах № 02 и 008 с 14,0 и 18,0 соответственно до 6,0 и 10,0%. (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика измельченного шлака ОЭМК в вибромельнице

Материал	Условия активации	Время измельчения, мин	Ситовой анализ. Остаток на сите	
			№02	№008
Шлак ОЭМК	Нет	30	14,0	18,0
Шлак ОЭМК	0,5% силиката натрия	30	6,0	10,0

Для получения относительно большого количества экспериментальных образцов цемента был проведен помол в вибромельнице шлака Череповецкого металлургического комбината с внесением 0,5% силиката натрия до удельной поверхности 350 ± 50 м²/кг и помол шлака ОЭМК с внесением 0,5% силиката натрия до удельной поверхности 450 ± 50 м²/кг. Необходимо отметить, что помол больших количеств измельчаемых веществ не дает возможности получить равное значение удельной поверхности, следовательно, в измельченном продукте всегда будут присутствовать частицы разного размера. Именно поэтому в приведенном примере указан возможный диапазон удельной поверхности измельчаемых шлаков, обеспечивающий достижение заявленного результата.

Количество измельченного шлака каждой пробы составило 6 кг. Цемент для смешивания с измельченными шлаками был взят марки ЦЕМ I 42,5Н ОАО «Новоросцемент». Удельная поверхность цемента 400 м²/кг.

Смешение цемента и шлаков проводили в 8 литровой керамической мельнице с

резиновыми пробками в течении 30 минут. Данные о составе полученных образцов и результатов определения прочности их на сжатие (по ГОСТ 30744-2001) приведены в таблице 4.

Таблица 4

5 Составы смешенных экспериментальных цементов (%) и данные о прочности на сжатие (МПа)

№ П. П.	Цемент заводской, масс%	Шлак, масс%			Прочность на сжатие, МПа		
		Шлак ЧМК активирован- ный 0,5% силиката натрия	Неактивир ованный шлак ОЭМК	Шлак ОЭМК, активирован- ный 0,5% силиката натрия	2сут	7сут	28 сут
1	100	-	-	-	21,3	-	45,7
2	34	66	-	-	4,8	21	45,5
3	34	-	66	-	5,2	11	13,2
4	34	52,8	-	13,2	5,6	18,6	38,1

Прочностные характеристики полученных цементов (табл. 4) подтверждают эффективность предложенного способа. Состав №4, включающий 4 части активированного шлака ЧМК и 1 часть активированного шлака ОЭМК показал прочность, сравнимую с чистым цементом марки ЦЕМ I 42.5 и составом № 2, который содержал только активированный шлак ЧМК. В то время как добавление неактивированного шлака ОЭМК к цементу привело к значительному снижению прочности смеси.

25

(57) Формула изобретения

Способ получения малоклинкерного гидравлического вяжущего на основе доменного металлургического шлака Череповецкого металлургического комбината для изготовления закладочных смесей, включающий измельчение гранулированного доменного шлака Череповецкого металлургического комбината - ЧМК с последующим смешением измельченного шлака с цементом, отличающийся тем, что дополнительно измельчают металлургический шлак Оскольского электрометаллургического комбината - ОЭМК, причем измельчение каждого из указанных шлаков осуществляют с введением активатора - раствора силиката натрия в количестве 0,5%, в пересчете на сухое от массы измельчаемого шлака, при этом гранулированный доменный металлургический шлак измельчают до удельной поверхности 300-400 м²/кг, а измельчение металлургического шлака Оскольского электрометаллургического комбината осуществляют до удельной поверхности 400-500 м²/кг, после чего измельченные активированные шлаки смешивают с цементом марки ЦЕМ I 42,5 в соотношении (мас.%) цемент : шлак, равным 34:66, соответственно, причем на 4 части активированного шлака ЧМК берут 1 часть активированного шлака ОЭМК.

45