

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2804940

ГЕОПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Петрова Татьяна Анатольевна (RU), Сверчков Иван Павлович (RU), Смирнов Юрий Дмитриевич (RU), Турковский Александр Алексеевич (RU)*

Заявка № 2023112593

Приоритет изобретения 16 мая 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 09 октября 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 16 мая 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C04B 18/12 (2023.08); C04B 28/24 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023112593, 16.05.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.05.2023

Дата регистрации:
09.10.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.05.2023

(45) Опубликовано: 09.10.2023 Бюл. № 28

Адрес для переписки:
190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Петрова Татьяна Анатольевна (RU),
Сверчков Иван Павлович (RU),
Смирнов Юрий Дмитриевич (RU),
Турковский Александр Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2503617 C2, 10.01.2014. RU
2731776 C1, 08.09.2020. RU 2664723 C2,
22.08.2018. DE 69105958 T2, 10.08.1995. US
4509985 A, 09.04.1985.

(54) ГЕОПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности к производству облицовочного материала в виде строительного кирпича, позволяет эффективно утилизировать большие объемы отходов, как железорудных, так и золошлаковых отходов с последующим использованием для получения полезной продукции. Техническим результатом

является создание состава с высокими прочностными свойствами и утилизацией отходов производства. Геополимерный композит включает компоненты при следующем соотношении, мас. %: отходы обогащения железной руды 54,55-54,84, зола сжигания твердого топлива 17,58-18,18, раствор силиката натрия 27,27-27,58. 3 табл.

RU 2 804 940 C1

RU 2 804 940 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 18/12 (2006.01)
C04B 28/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C04B 18/12 (2023.08); C04B 28/24 (2023.08)

(21)(22) Application: **2023112593, 16.05.2023**

(24) Effective date for property rights:
16.05.2023

Registration date:
09.10.2023

Priority:

(22) Date of filing: **16.05.2023**

(45) Date of publication: **09.10.2023 Bull. № 28**

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",
Patentno-litsenziyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Petrova Tatiana Anatolevna (RU),
Sverchkov Ivan Pavlovich (RU),
Smirnov Iurii Dmitrievich (RU),
Turkovskii Aleksandr Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**

(54) **GEOPOLYMER COMPOSITE**

(57) Abstract:

FIELD: construction materials.

SUBSTANCE: production of facing material in the form of building bricks, which allows for efficient disposal of large volumes of waste, both iron ore and ash and slag waste, with subsequent use to obtain useful products. The geopolymer composite includes components in the following ratio, wt.%: iron ore

enrichment waste – 54.55-54.84, solid fuel combustion ash – 17.58-18.18, sodium silicate solution – 27.27-27.58.

EFFECT: creation of a composition with high strength properties and recycling of production waste.

1 cl, 3 tbl

RU 2 804 940 C1

RU 2 804 940 C1

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности к производству облицовочного материала в виде строительного кирпича, позволяет эффективно утилизировать большие объемы отходов, как железорудных, так и золошлаковых отходов, с последующим использованием для получения полезной

5 продукции.

Известна геополимерная вяжущая система для жаростойких бетонов (патент № 2664723, опубл. 22.08.2018) содержащая по меньшей мере, один тонкодисперсный аморфный алюмосиликат, где данный тонкодисперсный алюмосиликат находится в виде метакаолина, отожженной глины, кирпичной муки, каменноугольной летучей

10

зола, доменного шлака; муку известково-песчаного камня и/или аморфный кремнезем, причем в качестве активатора содержится комбинация из, по меньшей мере, двух магниевых компонентов (Mg-компоненты), которые реагируют с водой по щелочному механизму, и при этом по-разному во времени реагируют с вяжущим с образованием геополимера, причем магниевые компоненты проявляют разную химическую активность

15

по отношению к влаге воздуха и по отношению к вяжущему.

Недостатком данной смеси является недостаточные показатели прочности для производства облицовочного материала.

Известно водозатворяемое геополимерное композиционное вяжущее (патент № 2780901, опубл. 10.04.2022), содержащее в качестве алюмосиликатного компонента термоактивированную полиминеральную монтмориллонит-каолиновую глину, в качестве минеральных наполнителей доломит и термоактивированный известняк, а в качестве щелочного активатора пятиводный метасиликат натрия, при следующем соотношении компонентов, мас. %: термоактивированная монтмориллонит-каолиновая глина - 25,6-35,7; термоактивированный известняк - 25,6-35,7; доломит

20

25

- 14-34,2; пятиводный метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 14,6.

Недостатком данного состава является необходимость в термической активации компонентов смеси при высоких температурах для получения исходного сырья.

Известны геополимерные агрегаты (патент № 2701954, опубл. 17.12.2015), включающие: пористые агрегаты, содержащие алюмосиликатные наночастицы, при этом: средний размер алюмосиликатных наночастиц составляет от примерно 5 нм до примерно 60 нм, большая часть пористых агрегатов характеризуется размером от примерно 50 нм до примерно 1 мкм, и большая часть пор между алюмосиликатными наночастицами в пористых агрегатах характеризуется шириной пор от примерно 2 нм до примерно 100 нм, при этом пористые агрегаты содержат до примерно 0,5% вес.

30

35

сопряженных анионов кислот, включая сульфаты, нитраты, хлориды и ацетаты.

Недостатком данного продукта является необходимость дополнительной масштабной подготовки по измельчению/получению отходов мелкой фракции, необходимой для данного состава.

Известны геополимерные композиционные связующие с заданными характеристиками для цемента и бетона (патент № 2517729, опубл. 27.05.2014) содержащий: (i) по меньшей мере одну летучую золу, содержащую оксид кальция в количестве меньшем или равном 15 вес. %; (ii) по меньшей мере один ускоритель гелеобразования; и (iii) по меньшей мере один ускоритель твердения, имеющий состав, отличный от состава указанной по меньшей мере одной летучей золы.

40

45

Недостатком данного состава является использование дополнительных компонентов в виде ускорителей твердения, в составе которых могут использоваться вещества, обладающие высокой токсичностью.

Известен геополимерный композит для бетона ультравысокого качества (патент №

2599742, опубл 10.10.2016) содержащий: связующее вещество, содержащее, по меньшей мере, один химически активный алюмосиликат и, по меньшей мере, один химически активный щелочноземельный алюмосиликат; щелочную активирующую присадку, содержащую водный раствор: по меньшей мере, одного вещества из гидроксида натрия и гидроксида калия, и по меньшей мере, одного вещества из кремнеземного дыма, стекла из силиката натрия, стекла из силиката калия, раствора силиката натрия и раствора силиката калия; и один или более заполнителей.

Недостатком данной смеси является использование в составе материала водных растворов, которые негативно влияют на прочностные характеристики конечного продукта.

Известен способ получения геополимера с регулируемой пористостью (патент № 2503617, опубл. 23.04.2009), взятый за прототип, содержащий стадию растворения/ поликонденсации алюмосиликатного сырья в активирующем растворе, который при необходимости может содержать силикатные компоненты, и содержит следующие последовательные этапы, на которых: задают характеристику общей пористости получаемого геополимера; определяют значение, по меньшей мере, для одного параметра, выбранного из группы, в которую входят общее количество воды и гранулометрический состав необязательных силикатных компонентов, которое позволяет получить указанную характеристику общей пористости; выбирают указанное предварительно определенное значение.

Недостатком данного состава является использование сильнощелочных активаторов, которые могут осложнить процесс производства готовых изделий.

Техническим результатом является создание состава с высокими прочностными свойствами и утилизацией отходов производства.

Технический результат достигается тем, что дополнительно вводят золу сжигания твердого топлива, а в качестве алюмосиликатного компонента используют отходы обогащения железной руды, при следующем соотношении компонентов, масс. %:

отходы обогащения железной руды	54,55 - 54,84,
зола сжигания твердого топлива	18,18 - 17,58,
раствор силиката натрия	27,27 - 27,58.

Заявляемый геополимерный композит включает в себя следующие реагенты и товарные продукты, их содержащие:

- отходы обогащения железной руды 48,35 - 47,81 %, код ФККО 22130000000;
- зола сжигания твердого топлива 16,12-16,38 %, код ФККО 61100000000;
- силикат натрия 27,27 - 27,58 % в виде раствора, выпускаемый по ГОСТ 13078-81.

Отходы обогащения железной руды - основной компонент геополимерного композита, который накапливается в хвостохранилищах обогатительных комбинатов. Химический состав данного отхода определялся методом рентенофлуоресцентной спектроскопии и представлен в таблице 1:

Вещество	Масс. %
SiO ₂	71,4
Fe ₂ O ₃	18,0
MgO	4,17
CaO	3,38
Al ₂ O ₃	2,03
K ₂ O	0,74

Na ₂ O	0,62
P ₂ O ₅	0,206
MnO	0,092
TiO ₂	0,055

5 Применение отходов обогащения железной руды увеличивает прочность конечного продукта.

Зола сжигания твердого топлива – дополнительный компонент в составе геополимерного композита. Химический состав данного отхода также определялся методом рентенофлуоресцентной спектроскопии и представлен в таблице 2:

10

Вещество	Масс. %
SiO ₂	41,8
Fe ₂ O ₃	8,3
MgO	4,8
CaO	12,0
Al ₂ O ₃	11,0
K ₂ O	1,3
Na ₂ O	0,9
P ₂ O ₅	0,5
MnO	0,1
TiO ₂	0,7
SO ₃	2,0
C	14,5
H	1,7
N	0,4

15

20

25

Применение золы сжигания твердого топлива служит для увеличения прочностных характеристик за счет находящихся в его составе алюмосиликатных соединений.

30 Применение силиката натрия, в виде раствора, является достаточным, чтобы стать щелочным активатором и обладать необходимыми свойствами для протекания реакции геополимеризации.

Получение геополимерного композита с устойчивыми характеристиками заключается в следующем:

35 Размер частиц золы от сжигания твердого топлива и отходов обогащения железной руды не должен превышать 200 мкм для наиболее полного протекания реакции геополимеризации. Для этого, предварительно высушенные до воздушно-сухого состояния образцы, измельчались с помощью лабораторной роторной мельницы до необходимого размера зерен.

40 В различных пропорциях готовилось несколько растворов с разными содержанием золы и различными режимами температурной обработки. Растворы переливались в закрытый контейнер и в течение 24 часов высушивались естественным образом. Для приготовления раствора используется лабораторная мешалка с верхним приводом. Перемешивание производится на непоглощающей тарелке для смешивания. Первоначально отходы обогащения железной руды и золу сжигания твердого топлива смешивают в соответствии с указанной пропорцией в течение, примерно, двух минут с последующим постепенным добавлением к ним щелочного раствора. Как только раствор готов, его заливают в соответствующие формы в три слоя, тщательно утрамбовывая каждый слой с помощью трамбовочного стержня для достижения полного уплотнения. Все готовые образцы хранятся при стандартных условиях.

45

Температурная обработка всех образцов производилась после окончательного схватывания раствора при 50°C на протяжении 24 часов.

В лабораторных условиях были изготовлены 6 составов геополимерного композита. Каждый состав поясняется следующими примерами, а результаты представлены на
5 таблице 3.

Пример №1.

В состав данного образца входят исключительно отходы обогащения железной руды и силикат натрия в виде раствора. В непоглощающую емкость наливается силикат
10 натрия в объеме 80 мл, а затем в небольших количествах добавляются отходы обогащения железной руды в количестве 240 грамм. Раствор тщательно перемешивается с помощью лабораторной мешалки с верхним приводом. После того как раствор принимает однородную массу, его заливают в форму и оставляют при стандартных условиях на 24 часа. По истечению 24 часов состав не застыл, что не является
15 положительным результатом. Это объясняется отсутствием дополнительных компонентов с высоким содержанием алюминия и железа.

Пример №2.

В данном составе представлены отходы обогащения железной руды, зола от сжигания
твердого топлива и силиката натрия. В непоглощающую емкость наливается силикат
20 натрия в объеме 85 мл, а затем в небольших количествах добавляется смесь из отходов обогащения железной руды массой 180 г и золы сжигания твердого топлива массой 80 г. Раствор тщательно перемешивается с помощью лабораторной мешалки с верхним приводом. После того как раствор принимает однородную массу, его заливают в форму и оставляют при стандартных условиях на 24 часа. В процессе приготовления,
25 консистенция образца была рыхлая и пористая, готовый образец также имел большое количество трещин и пор. Данный образец не проходил дополнительную температурную обработку при 50°C и показатель прочности на сжатие составил 5 МПа. Данный строительный материал отвечает критериям ГОСТ 7484-78 и ГОСТ 530-95 «Кирпич и камни керамические. Технические условия» и может быть присвоена марка М50.

Пример №3

30 В данном составе представлены отходы обогащения железной руды, зола от сжигания твердого топлива и силиката натрия. В непоглощающую емкость наливается силикат натрия в объеме 85 мл, а затем в небольших количествах добавляется смесь из отходов обогащения железной руды массой 180 г и золы сжигания твердого топлива массой 80 г. Раствор тщательно перемешивается с помощью лабораторной мешалки с верхним
35 приводом. После того как раствор принимает однородную массу, его заливают в форму и оставляют при стандартных условиях на 24 часа. В процессе приготовления, консистенция образца также была рыхлая и пористая, как и в примере №2. Данный образец проходил дополнительную температурную обработку при 50°C в сушильном шкафу на протяжении суток и показатель прочности на сжатие составил 5,5 МПа.
40 Данный строительный материал отвечает критериям ГОСТ 7484-78 и ГОСТ 530-95 «Кирпич и камни керамические. Технические условия» и может быть присвоена марка М50.

Пример №4.

В данном составе представлены отходы обогащения железной руды, зола от сжигания
45 твердого топлива и силиката натрия. В непоглощающую емкость наливается силикат натрия в объеме 90 мл, а затем в небольших количествах добавляется смесь из отходов обогащения железной руды массой 180 г и золы сжигания твердого топлива массой 60 г. Раствор тщательно перемешивается с помощью лабораторной мешалки с верхним

приводом. После того как раствор принимает однородную массу, его заливают в форму и оставляют при стандартных условиях на 24 часа. В процессе приготовления раствора, консистенция образца была менее пористой и более пластичной, что благоприятно влияет на прочностные характеристики готового образца. Данный образец не проходил дополнительную температурную обработку при 50°C и показатель прочности на сжатие составил 7,4 МПа. Данный строительный материал отвечает критериям ГОСТ 7484-78 и ГОСТ 530-95 «Кирпич и камни керамические. Технические условия» и может быть присвоена марка М75.

Пример №5.

В данном составе представлены отходы обогащения железной руды, зола от сжигания твердого топлива и силиката натрия. В непоглощающую емкость наливается силикат натрия в объеме 90 мл, а затем в небольших количествах добавляется смесь из отходов обогащения железной руды массой 180 г и золы сжигания твердого топлива массой 60 г. Раствор тщательно перемешивается с помощью лабораторной мешалки с верхним приводом. После того как раствор принимает однородную массу, его заливают в форму и оставляют при стандартных условиях на 24 часа. В процессе приготовления раствора, консистенция образца была менее пористой и более пластичной, что благоприятно влияет на прочностные характеристики готового образца. Данный образец проходил дополнительную температурную обработку при 50°C в сушильном шкафу на протяжении суток и показатель прочности на сжатие составил 11,2 МПа. Данный строительный материал отвечает критериям ГОСТ 7484-78 и ГОСТ 530-95 «Кирпич и камни керамические. Технические условия» и может быть присвоена марка М100.

Пример №6.

В данном составе представлены отходы обогащения железной руды, зола от сжигания твердого топлива и силиката натрия. В непоглощающую емкость наливается силикат натрия в объеме 90 мл, а затем в небольших количествах добавляется смесь из отходов обогащения железной руды массой 180 г и золы сжигания твердого топлива массой 60 г. Раствор тщательно перемешивается с помощью лабораторной мешалки с верхним приводом. После того как раствор принимает однородную массу, его заливают в форму и оставляют при стандартных условиях на 24 часа. В процессе приготовления раствора, консистенция образца была менее пористой и более пластичной, что благоприятно влияет на прочностные характеристики готового образца. Данный образец проходил дополнительную температурную обработку при 100°C в сушильном шкафу на протяжении суток и показатель прочности на сжатие составил 5 МПа. Это объясняется тем, что при быстром нагреве образца до температуры превышающей 50°C, материал начинает трескаться, а лишняя влага выходит через поры, что приводит к разрушению образца.

Описанные этапы изготовления геополимерного композита обеспечивают четкую структуру конечного продукта, а алюмосиликатные составляющие смеси активируются при небольшой температуре и щелочном рН раствора силиката натрия. Результаты испытаний прочности на сжатие представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты испытаний прочности на сжатие

№	Отходы обогащения железной руды		Зола сжигания твердого топлива		Силикат натрия		Температура °С	Время схватывания ч	Прочность на сжатие МПа
	г	Масс. %	г	Масс. %	мл	Масс. %			
1	240	75	0	-	80	25	20	Более 48	<1
2	180	52,17	80	23,19	85	24,64	20	5	5
3	180	52,17	80	23,19	85	24,64	50	5	5,5
4	180	54,55	60	18,18	90	27,27	20	3	7,4

5	180	54,55	60	18,18	90	27,27	50	3	11,2
6	180	54,55	60	18,18	90	27,27	100	3	<1

* Проведение испытаний прочности на сжатие проводилось для трех параллельных образцов с использованием лабораторного пресса. В таблице приведены усредненные значения для трех испытаний каждого состава.

Приведенные в таблице 3 данные свидетельствуют об эффективности использования состава на основе отходов обогащения железной руды, золы от сжигания твердого топлива и раствора силиката натрия с температурным режимом активации 50°C на протяжении 24 часов.

Предлагаемый геополимерный композит для производства облицовочного материала в виде кирпича обладает ресурсосберегающими характеристиками за счет использования отходов обогащения железной руды, золы сжигания твердого топлива. По результатам испытаний образцам геополимерного композита присвоена марка по показателю прочности на сжатие в соответствии с ГОСТ 530-2012. Марка готового образца В7,5; М100.

(57) Формула изобретения

Геополимерный композит, включающий алюмосиликатные компоненты и раствор силиката натрия, отличающийся тем, что дополнительно вводят золу сжигания твердого топлива, а в качестве алюмосиликатного компонента используют отходы обогащения железной руды при следующем соотношении компонентов, мас. %:

отходы обогащения железной руды	54,55-54,84
зола сжигания твердого топлива	17,58-18,18
раствор силиката натрия	27,27-27,58