



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53698

(13) C2

(51) 7 C04B7/52

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

1

2

(21) 99105773

(22) 23 03 1998

(24) 17 02 2003

(86) PCT/SE98/00529, 23.03.1998

(31) 9701129-0

(32) 26 03 1997

(33) SE

(46) 17 02 2003, Бюл. № 2, 2003 р.

(72) Ронін Владімір, SE

(73) Ронін Владімір, SE

(56) UA 14867, A, 18 02 1997

SU 1675255, A1, 07 09 1991

WO 9400403, A1, 06 01 1994

US 4464201, A, 07 08 1984

(57) 1 Спосіб обробки цементного клінкеру шляхом розмелювання клінкеру в трубчастому млині при одночасному додаванні води і гіпсу, який відрізняється тим, що під час розмелювання клінкеру в млин вприскують воду, що має рН в інтервалі 9 - 13

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що вприскують воду, яку попередньо електролізує до вказаного значення рН

3 Спосіб за п. 1 або п. 2, який відрізняється тим, що під час розмелювання додають мікронаповнювач і/або агент, що знижує вміст води

4 Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що частину мікронаповнювача і/або агента, що знижує вміст води, змішують з водою, що має вказане значення рН, з отриманням гідросуміші, яку вприс-

кують в млин під час розмелювання разом з мікронаповнювачем і/або агентом, що знижує вміст води, в сухому стані

5 Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що співвідношення між твердою речовиною і гідросумішю знаходиться в діапазоні від 95,5 ваг. % до 85,15 ваг. %

6 Спосіб за п. 4 або п. 5, який відрізняється тим, що рідка фаза гідросуміші перевищує 50 ваг. % згаданої гідросуміші

7 Спосіб за будь-яким з пп. 3 - 6, який відрізняється тим, що в млин завантажують мікронаповнювач у вигляді  $\text{SiO}_2$ -вмісних речовин, таких як шлак доменної печі або вапняк в кількості до 80 % від сумарної ваги мікронаповнювача, агента, що знижує вміст води, і води, що завантажуються

8 Спосіб за будь-яким з пп. 3 - 7, який відрізняється тим, що в млин завантажують агент, що знижує вміст води, у вигляді полімерів, таких як полімери на основі лігносульфонату, які містять нафталін або меламін, або їх сполучення в кількості до 5 % від сумарної ваги мікронаповнювача, агента, що знижує вміст води, і води, що завантажуються

9 Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що перед вприскуванням гідросуміші в трубчастий млин агент, що знижує вміст води, перетворюють в гідросуміш, яку піддають електролізу для отримання згаданого значення рН

Даний винахід відноситься до способу обробки цементного клінкера і, зокрема, до способу обробки цементного клінкеру в процесі його розмелювання

Цементний клінкер, до якого відноситься винахід, переважно являє собою портландцементний клінкер, хоч він не обмежений клінкером портландцементу і може бути застосований до інших цементних клінкерів

Останні досягнення відомої технології описані в EP 0 081 861 і в WO 94/00403, які пропонують способи розмелу клінкеру, на портландцементі з мінеральними добавками і органічним агентом, що

знижує вміст води. Згідно з останньою згаданою публікацією, воду також додають в останню камеру млина з метою регулювання температури

Внаслідок того, що відбувається фізична і хімічна адсорбція частинками клінкеру молекул агента, що знижує вміст води, отриманий розмолотий цемент буде мати знижену потребу у воді і підвищену міцність в порівнянні зі стандартним портландцементом. Один з істотних недоліків цього способу складається з труднощі регулювання ступеня реакції між портландцементним клінкером і агентом, що знижує вміст води, ця реакція безпосередньо впливає на стабільність властивостей

(13) C2

(11) 53698

(19) UA

кінцевого цементу

Зниження потреби у воді може бути також досягнуте шляхом додавання молекул агента, що знижує вміст води, безпосередньо в бетон з водою, відповідно до звичайних способів. Ці способи не дають скільки-небудь помітного збільшення хімічної реакційної здатності портландцементного клинкеру.

Даний винахід відноситься до способу обробки цементного клинкеру під час його розмелювання і додавання в нього різних речовин для збільшення міцнісних властивостей цементу.

Таким чином, даний винахід відноситься до способу обробки цементного клинкеру шляхом розмелювання клинкеру, в трубчастому млині при додаванні води і гіпсу і, можливо, агента, що знижує вміст води, який відрізняється тим, що під час розмелу клинкеру в млин вприскують воду, що має рН 9 - 13.

Далі винахід буде описаний більш детально стосовно до різних варіантів його здійснення.

Цементний клинкер звичайно обробляють спочатку нагріванням клинкеру або кальцинованого матеріалу в випалювальній печі при температурі 900 - 1450°C для отримання з'єднань  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Цей процес обробки в результаті дає звичайний портландцемент.

На другій стадії клинкер подрібнюють разом з гіпсом до розміру частинок в діапазоні 10 - 20 мкм в трубчастому млині, який містить стальні кулі. Під час цього процесу розмелу додають воду. Даний винахід відноситься до цієї другої стадії.

По даному винаходу вода має рН біля 9 - 13 і її вприскують в млин під час розмелювання клинкеру.

Згідно з одним з найбільш переважних варіантів здійснення винаходу, воду, що вприскується, доводять до цього значення рН шляхом електролізу.

Отже, в млин вприскують іони  $\text{OH}^-$ . Ці іони являють собою радикали з високою реакційною здатністю, які прикріплюються до поверхонь негидратованих цементних частинок і полегшують утворення комплексу  $\text{qCaO} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ . Цей комплекс утворюється на поверхнях цементних частинок.

Таким чином, розмел клинкеру в трубчастому млині буде мати результатом сухий продукт, який містить частинки цементу з діаметром 10 - 20 мкм, причому ці частинки заздалегідь гідратовані настільки, що їх поверхні покриваються, повністю або частково, заздалегідь гідратованим покриттям, що включає вказаний комплекс.

Оскільки частинки заздалегідь гідратовані, то їх реакційна здатність вельми велика. Адсорбція радикалів  $\text{OH}^-$  поверхнями клинкерних частинок приводить до згаданого комплексоутворення і активізації за рахунок утворення плівки гідросилікатів на частинках. Ці комплекси діють як ініціатори для подальшої реакції з водою. У сукупності це приводить до значного поліпшення розвитку міцності цементною пастою і зниження пористості, яке буде видно з приведених нижче прикладів.

Відповідно до одного з переважних варіантів здійснення, під час розмелу додають мікронапов-

нювач і/або агент, що знижує вміст води.

Відповідно до одного з найбільш переважних варіантів здійснення, частину мікронаповнювача і/або агента, що знижує вміст води, змішують із згаданою водою з високим значенням рН для утворення гідросуміші, яку вприскують в млин під час розмелу, з одночасним додаванням сухого мікронаповнювача і/або агента, що знижує вміст води.

Переважно, агент, що знижує вміст води, перетворюють в гідросуміш, і цю гідросуміш доводять до згаданого значення рН шляхом електролізу, перед уприскуванням гідросуміші в млин.

Співвідношення між сухою речовиною/речовинами і гідросумішшю переважно знаходиться в діапазоні від 95,5 вагових % до 85,15 вагових %.

Рідка фаза гідросуміші переважно перевищує 50% ваги гідросуміші.

Відповідно до іншого переважного варіанту здійснення, мікронаповнювач у вигляді  $\text{SiO}_2$ -вмісних речовин, таких як шлак доменної печі або вапняк, завантажують в трубчастий млин в кількості до 80% сумарної ваги мікронаповнювача, агента, що знижує вміст води, і води, що подається в млин.

Відповідно до третього переважного варіанту здійснення, агент, що знижує вміст води, у вигляді полімерів, таких як полімери на основі лігносульфоната, які містять нафталін або меламін, або їх поєднання, доставляють в трубчастий млин в кількості до 5% сумарної ваги мікронаповнювача, агента, що знижує вміст води, і води, що подається в млин.

Далі буде описаний ряд прикладів. У Таблиці приведені результати, отримані у відношенні таких характеристик, як потреба у воді, межа міцності при стисненні і пористість.

#### Приклад 1

Клинкер портландцементу, що має хімічний склад (у % ваги)  $\text{C}_3\text{S} = 64,5$ ,  $\text{C}_2\text{S} = 11,0$ ,  $\text{C}_3\text{A} = 9,5$ ,  $\text{C}_4\text{AF} = 9,0$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 0,10$  і  $\text{K}_2\text{O} = 0,25$  завантажили в трубчастий млин. Буква С в цьому складі є скороченням  $\text{CaO}$ , А - скороченням  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а F - скороченням  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Трубочастий млин має розміри 1,5 м в діаметрі і 3,5 м в довжину. Гіпс завантажили разом з клинкером портландцементу, в кількості, відповідній 3% ваги клинкеру, разом з недистильованою водою, взятою із звичайної системи водопостачання. Цю воду піддали електролізу в полі постійного струму з силою струму  $1,75 \text{ A/dm}^2$  і напругою 380 В протягом 2 хвилин для отримання величини рН 11,2. Воду подавали в трубчастий млин в диспергованому стані. Отриманий цемент мав питому поверхню (по Блейну)  $4800 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Цемент, отриманий таким чином, змішували з водою в змішувачі Хобарта протягом 3 хвилин для отримання цементної пасти стандартної консистенції. Цементну пасту вилили в кубічну сталеву форму, що має сторони висотою 20 мм, і ущільняли на вібраційному столі. Зразок цементної пасти ствердили у воді при 20°C і потім піддали тестам на стиснення.

#### Приклад 2

Клинкер на основі портландцементу, відповід-

відповідний описаному в прикладі 1, подрібнювали традиційним способом, і зразок цементної пасти отримали відповідно до вищеописаного прикладу 1

#### Приклад 3

Клінкер на основі портландцементу, відповідний описаному в прикладі 1, подрібнювали відповідно до прикладу 1 разом із заздалегдь розмолотим вапняком як мікро наповнювачем, де згаданий вапняк мав питому поверхню (по Блейну)  $3000\text{см}^2/\text{г}$ . Загальна вага заздалегдь розмолотого вапняку відповідала 15% ваги цементу, його завантаження здійснювалося в двох різних станах, а саме 80% в твердому сухому стані і 20% в стані гідросуміші з 35% води.

Рідка фаза гідросуміші містила водопровідну воду, яку було електролізовано струмом  $3,5\text{А}/\text{дм}^2$  при напрузі 380В протягом 2 хвилин для отримання величини рН 11,5.

Гідросуміш завантажували в трубчастий млин в диспергованому стані. Гідросуміш завантажували в млин разом з клінкером, гіпсом і сухим мікронаповнювачем. Отриманий цемент мав питому поверхню (по Блейну)  $4780\text{см}^2/\text{г}$ .

Зразки цементної пасти готували способом, описаним в прикладі 1.

#### Приклад 4

Клінкер на основі портландцементу і мікронаповнювач-вапняк подрібнювали звичайним способом в тих же кількостях, що і в прикладі 3, тільки мікронаповнювач додавали в сухому стані. Отриманий цемент мав питому поверхню (по Блейну)  $4813\text{см}^2/\text{г}$ .

Зразки цементної пасти готували способом, описаним в прикладі 1.

#### Приклад 5

Методика, що здійснюється в цьому прикладі, відповідала методиці, що використовується в прикладі 1, з тим виключенням, що в цьому випадку в систему додавали зріджуючий агент. Як зріджую-

чий агент використовували 40%-й розчин зверхпластикатора меламінового типу, а саме Flyt 92®, що виробляється фірмою Cements AB, Швеція. Зріджуючий агент додавали в кількості, відповідній 1% ваги загального завантаження млина.

Зріджуючий агент додавали в рідку фазу гідросуміші перед її електролізом. Зразки цементної пасти отримували відповідно з прикладом 1.

#### Приклад 6

Методика, що здійснюється в цьому прикладі, відповідала методиці, що використовується в прикладі 2, тобто звичайний розмел, за виключенням того, що під час формування цементної пасти разом з водою звичайним способом додавали зріджуючий агент з прикладу 5, в тій же кількості, що і в прикладі 5.

Зразки цементної пасти готували способом, описаним в прикладі 1.

#### Приклад 7

Методика, що здійснюється в цьому прикладі, відповідала методиці, що використовується в прикладі 2. Потім отриману цементну пасту обробляли способом, який описано в міжнародній заявці W094/25411 (PCT/SE94/00389), де цементну пасту обробляли у вібраційному млині, що має вібрацію кола 10мм по діаметру і що працює при частоті 110об/хв, протягом 30 хвилин. Вагове співвідношення подрібнюючої середи і суміші становило 9/1.

Зразки цементної пасти готували способом, описаним в прикладі 1.

#### Приклад 8

Методика, що здійснюється в цьому прикладі, відповідала методиці, що використовується в прикладі 2. Потім отриману цементну пасту обробляли способом, описаним в міжнародній патентній заявці W094/25411 (PCT/SE94/00389), див приклад 7 вище.

Таблиця

Приклад	Необхідна кількість води (%)	Межа міцності при стисненні, МПа Час затвердіння, дні			Пористість, $\text{см}^3/\text{г}$
		1	7	28	
1	23,5	35,1	73,6	91,1	0,070
2	23,4	24,4	57,4	68,8	0,091
3	23,2	30,2	68,2	75,1	0,079
4	23,5	18,9	44,4	54,9	0,092
5	19,8	48,2	87,1	100,3	0,034
6	20,1	39,1	70,3	82,1	0,041
7	23,1	39,7	80,1	98,0	0,066
8	23,5	36,3	74,1	92,0	0,069

Стовпець "Необхідна кількість води" в таблиці означає кількість води, яка потрібна для отримання цементної пасти стандартної консистенції у відсотках від ваги цементу.

Як видно з приведеної вище таблиці, цементна паста, отримана способом по винаходу, володіє підвищеною механічною міцністю і зниженою пористістю. Однак потреба у воді залишається приблизно тією ж.

З цього стає ясно, що даний винахід надає портландцементу значно більш високої реакційної

здатності, чим у звичайного портландцементу. Це доводиться тим фактом, що при заданій міцності затвердіння цементної пасти відбувається швидше і вона має значно більш високу кінцеву міцність.

Хоч винахід був описаний вище стосовно до різних прикладів і до різних варіантів здійснення, досвідченому фахівцю в даній області буде ясно,

що вищезазначені співвідношення з'єднань, що використовуються, можуть змінюватися за допомогою різних випробувань для отримання цементу з бажаними властивостями

Таким чином, вищезазначені варіанти здійснення не обмежують об'єму даного винаходу, оскільки в межах об'єму, що охоплюється формулою винаходу, можуть бути здійснені зміни