

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20782**

(13) **С1**

(46) **2017.02.28**

(51) МПК

С 04В 24/20 (2006.01)

С 04В 28/04 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО
ПОРТЛАНЦЕМЕНТА**

(21) Номер заявки: а 20131103

(22) 2013.09.24

(23) 2013.03.15

(43) 2015.04.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Ляхевич Генрих Деонисьевич; Звонник Сергей Адамович; Ляхевич Александр Генрихович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) RU 2094404 C1, 1997.

RU 2094403 C1, 1997.

RU 2245856 C1, 2005.

AZ 20080205 A, 2011.

ВУ а 20110662, 2012.

ВУ а 20110764, 2013.

LV 14448 B, 2012.

ВУ 16510 C1, 2012.

SU 1278329 A1, 1986.

ЛЕБЕДЕВА М.А. и др. Химия в интересах устойчивого развития. - 2012. - № 20. - С. 633-638.

БЕРЕНЦ А.Д. и др. Химическая промышленность. - 1993. - № 5. - С. 19-23.

(57)

1. Способ получения пластифицированного портландцемента, включающий совместный помол исходного цемента с пластификатором, **отличающийся** тем, что смесь цемента и пластификатора, взятого в количестве 0,5-4,0 % от массы исходного цемента, подвергают помолу в течение 20-90 мин, вводят микрокремнезем и полученную массу подвергают помолу в течение 12-35 мин, при этом используют пластификатор, полученный путем полимеризации смолы пиролиза в присутствии катализатора с последующими сульфированием полученного полимеризата олеумом, конденсацией продуктов сульфирования формальдегидом и обработкой полученной массы гидроокисью кальция.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что микрокремнезем вводят в количестве 0,06-0,18 мас. ч. на 1 мас. ч. смеси исходного цемента и пластификатора.

Изобретение относится к производству строительных материалов, а именно к получению высокомарочных цементов с пластифицирующими добавками, и может быть использовано прежде всего при изготовлении бетонных, железобетонных изделий и конструкций мостов и тоннелей.

Известен способ приготовления пластифицированных цементов [1], который заключается в обработке в дезинтеграторе цемента и добавки - натриевой соли продукта конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом в режиме, обеспечивающем частоту соударений 3-4 за 10-3 с.

Недостатками известного способа являются сложность технологии, недостаточная активность полученного пластифицированного цемента.

Наиболее близким техническим решением к изобретению является способ получения пластифицированных цементов [2], включающий совместный помол исходного цемента с

ВУ 20782 С1 2017.02.28

суперпластификатором С-3 - натриевой солью продукта конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом, при этом суперпластификатор С-3 берут в количестве 2-5 % от массы цемента, а помол осуществляют в виброцентробежной мельнице при ускорении 10-20 g до остатка на сите N008 не более 0,5 %, причем суперпластификатор предварительно подвергают активации путем помола в виброцентробежной мельнице при ускорении 10-20 g. Для получения особо быстротвердеющего портландцемента в качестве исходного берут 100 %-ный портландцементный клинкер, а для быстротвердеющего портландцемента и шлакопортландцемента при помоле вводят дополнительно минеральную добавку в количестве 5-40 % в зависимости от марки цемента. Для обеспечения возможности использования цементов при низких температурах при помоле вводят противоморозные добавки в количестве не более 5 % от исходной массы.

Недостатками этого способа являются сложность технологии приготовления пластифицированного цемента и его невысокая активность.

Задачей изобретения является устранение отмеченных недостатков.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения пластифицированного портландцемента, включающем совместный помол исходного цемента с пластификатором, отличающийся тем, что смесь цемента и пластификатора, взятого в количестве 0,5-4,0 % от массы исходного цемента, подвергают помолу в течение 20-90 мин, вводят микрокремнезем и полученную массу подвергают помолу в течение 12-35 мин, при этом используют пластификатор, полученный путем полимеризации смолы пиролиза в присутствии катализатора с последующими сульфированием полученного полимеризата олеумом, конденсацией продуктов сульфирования формальдегидом и обработкой полученной массы гидроокисью кальция, а микрокремнезем вводят в количестве 0,06-0,18 мас. ч. на 1 мас. ч. смеси исходного цемента и пластификатора.

Для приготовления пластифицированного цемента были использованы:

цемент марки М-500 (ГОСТ 10178-85), ОАО "Красносельскстройматериалы" ПЦ-Д0, без минеральных добавок, с тонкостью помола 93,1 %, истинной плотностью 3,1012 г/см³, величиной удельной поверхности 2832 см²/г, активностью 49,8 МПа;

смола пиролиза (смола пиролизная производства ОАО "Нафтан", завод "Полимир". Метод контроля: ТУ РБ 300041455.002-2003);

Показатели качества: плотность при 20 °С - 1,0682 г/см³; вязкость кинематическая при 50 °С - 26,7мм²/с; содержание воды - 0,25 %; массовая доля механических примесей - 0,01 %;

полимеризат смолы пиролиза; плотность при 20 °С - 1,1016 г/см³; температура размягчения по КиШ - 37 °С; глубина проникания иглы (0,1 мм, при 25 °С, 5 с, 100 г) - 257; содержание воды - 0,12 %; массовая доля механических примесей - 0,08 %;

кальциевая соль сульфополимеризата смолы пиролиза модификация 1 (КССПС-1): получают путем полимеризации смолы пиролиза в присутствии катализатора с образованием полимеризата и последующего сульфирования его олеумом, конденсацией продуктов сульфирования формальдегидом и обработкой полученной массы гидроокисью кальция.

Конкретный пример получения КССПС-1: при температуре 138 °С полимеризуют смолу пиролиза в присутствии катализатора FeCl₃; полученный полимеризат (плотность при 20 °С - 1,0682 г/см³; температура размягчения по КиШ - 37 °С; глубина проникания иглы (0,1 мм, при 25 °С, 5 с, 100 г) - 257; содержание воды - 0,12 %; массовая доля механических примесей - 0,08 %) сульфорируют 20 %-ным олеумом (из расчета 0,8 мас. ч. олеума на 1 мас. ч. полимеризата) в течение 42 мин при температуре 126 °С, а затем реакционную массу обрабатывают формальдегидом (формалином) из расчета 1 мас. ч. продуктов сульфирования и 0,96 мас. ч. формальдегида, и процесс конденсации осуществляют при температуре 118 °С в течение 2,6 ч при атмосферном давлении, и реакционную массу нейтрализуют гидроокисью кальция до pH 7,8. В результате получают кальциевую соль сульфополимеризата смолы пиролиза модификация 1 (КССПС-1) со следующими свойствами:

ВУ 20782 С1 2017.02.28

массовая доля сухих веществ 64,2 %, плотность при 20 °С 1,2571 г/см³, показатель активности водородных ионов рН 8,59;

микрокремнезем марки МК-85, отвечал требованиям ТУ5743-048-02495332;

песок кварцевый, отвечал требованиям ГОСТ 6139 с модулем крупности M_k , равным 1,92;

для затворения цементно-песчаной смеси применялась обычная водопроводная вода, которая отвечает требованиям СТБ 1114.

Цементы испытывались в соответствии с ГОСТ 310.1. "Цементы. Методы испытаний". Предел прочности на растяжение при изгибе и сжатии определялись по ГОСТ 310.4 "Цементы. Методы определения прочности при изгибе и сжатии".

Пример.

Пример выполнения способа: в 1 мас. ч. исходного цемента вводится 3 мас. % кальциевой соли сульфополимеризата смолы пиролиза от цемента и смесь подвергают помолу в течение 45 мин, затем вводят 0,14 мас. ч. микрокремнезема на 1 мас. ч. смеси и массу подвергают помолу в течение 20 мин. Испытания пластифицированного цемента показали следующие результаты: предел прочности на растяжение при изгибе 14,9 МПа и на сжатие 155 МПа. Другие примеры выполнения заявляемого способа представлены в таблице.

Условия выполнения способа и результаты испытаний образцов пластифицированных цементов

Наименование показателей	Примеры									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Условия выполнения способа										
Помол исходного цемента и пластификатора										
Количество исходного цемента в мас. ч.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Количество в мас. % от исходного цемента: пластификатора КССПС -1; суперпластификатора С-3 (по прототипу)	0,5	1	1,5	2	3	4	4,5	0,3	-	-
Продолжительность помола, мин	15	25	45	65	85	90	95	5	-	-
Характеристика помола смеси: остаток на сите N008 % от просеянной массы	0,45	0,43	0,41	0,40	0,38	0,37	0,36	0,49	-	не более 0,5
Ввод микрокремнезема в смесь цемента и пластифицирующей добавки										
Количество в мас. ч.: смеси цемента и пластифицирующей добавки	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-
микрокремнезема	0,06	0,09	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,04	-	-
Продолжительность помола, мин	12	15	18	25	30	35	40	10	-	-
Внешний вид массы	одно-род-ная	одно-род-ная	одно-род-ная	одно-род-ная	одно-род-ная	одно-род-ная	одно-род-ная	одно-род-ная	-	-
Физико-механические испытания цементов										
Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа	11,2	12,7	13,1	14,6	15,9	15,8	13,7	9,5	4,6	8,7
Предел прочности на осевое сжатие, МПа	114	129	136	153	168	161	153	102	49,8	88

BY 20782 C1 2017.02.28

Анализ данных таблицы показывает, что в случае выполнения условий, указанных в формуле изобретения (примеры 1-6), качественные показатели пластифицированных цементов существенно выше, цементов, полученных по прототипу (пример 10), и цемента, не подвергнутого пластификации (пример 9). Так, например, для пластифицированного цемента: предел прочности на растяжение при изгибе находился в пределах 11,2-15,9 МПа, предел прочности на осевое сжатие 114-168 МПа, а для непластифицированного цемента эти показатели составили соответственно 4,6 и 49,8 МПа (пример 9).

В случае невыполнения условий, указанных в формуле изобретения (примеры 7, 8), качество цементов снижалось.

Получены пластифицированные цементы с использованием пластификатора КССПС-1 и микрокремнезема МК-85, высокое качество которых можно объяснить тем, что их зерна насыщены в поверхностном слое кальциевыми солями сульфополимеризата смолы пиролиза, а также высокодисперсным микрокремнеземом. Цементные зерна имеют низкую водопотребность для получения теста нормальной густоты. Высокая дисперсность получаемых цементов позволяет создать тонкие пленки воды на поверхности частиц твердой фазы. При этом напряжение в силовом поле, создаваемом активными центрами на поверхности частиц, меньше и кинетика нарастания прочности в ранние сроки твердения цементного камня более высокая. Благодаря использованию пластификатора КССПС-1, адсорбированная вода образует двойной электрический слой. Скольжение жидкости идет за пределами неподвижного адсорбированного слоя. Наблюдается наличие нескомпенсированных зарядов, что вызывает рост скорости упрочнения цементного камня при затворении водой пластифицированного цемента.

Таким образом, заявляемый пластифицированный цемент имеет более высокие качественные показатели благодаря использованию пластификатора КССПС-1 и микрокремнезема МК-85 и их совместному помолу с исходным цементом.

Источники информации:

1. RU 2031893, МПК С 04В 24:20; 28:04; 40:00, 1995.
2. RU 2094404, МПК С 04В 7/52, 1997.