

ВПЛИВ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ОРГАНІЧНОЇ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕС ПОМЕЛУ КЛІНКЕРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТУ

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕСС ПОМОЛА КЛИНКЕРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

INFLUENCE OF MULTIFUNCTIONAL ORGANIC ADMIXTURE ON THE CLINKER GRINDING AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF CEMENT

Токарчук В.В., к.т.н., доцент (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»), **Флейшер Г.Ю.**, аспірант (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»)

Токарчук В.В., к.т.н., доцент (Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»), **Флейшер А.Ю.**, аспірант (Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»)

Tokarchuk V.V., candidate of technical sciences, assistant lecturer (National technical university of Ukraine “Kyiv polytechnic institute”), **Fleyshe A.U.**, postgraduate (National technical university of Ukraine “Kyiv polytechnic institute”)

Розглянуто вплив органічних поліфункціональних добавок на процес помелу клінкеру та фізико-механічні властивості цементу. Добавки представляють собою продукти переробки полімерної фракції твердих побутових відходів. Приведені експериментальні дані, які підтверджують доцільність використання таких добавок в якості інтенсифікаторів процесу помелу клінкеру та прискорювачів тужавлення і тверднення цементів.

Рассмотрено влияние органических полифункциональных добавок на процесс помола клинкера и физико-механические свойства цемента. Добавки представляют собой продукты переработки полимерной фракции твердых бытовых отходов. Приведены экспериментальные данные, которые подтверждают рациональность использования таких

добавок в качестве интенсификаторов процесса помола клинкера и ускорителей схватывания и твердения цементов.

Influence of organic multifunctional admixtures on the clinker grinding and physical-mechanical properties of the cement is studied. Admixtures are made of the products obtained during chemical processing of the polymeric fraction of the solid domestic wastes. Experimental results confirm reasonability of using such admixtures as clinker grinding aids and cement setting and hardening accelerators.

Ключові слова:

клинкер, помел, добавка, тужавлення, тверднення
клинкер, помол, добавка, схватывание, твердение
clinker, grinding, admixture, setting, hardening

1. Вступ

На сьогодні вже широко відомим та розповсюдженим методом покращення деяких властивостей цементів та бетонів є використання добавок органічних речовин (поверхнево-активних речовин). Такі органічні добавки діляться на два типи: гідрофільні та гідрофобні [1].

Неперервне збільшення виробництва швидкотверднучого, високоміцного та інших видів цементів, виробництво яких пов'язано з помелом до високої питомої поверхні (близько 4000-6000 см²/г), вимагає застосування певних прийомів інтесифікаціх помелу клинкеру. Серед таких прийомів одним з найпростіших є застосування певного типу органічних добавок – інтесифікаторів помелу, основна мета застосування яких полягає у попередженні агломерації цементних частинок та налипання на мелючі тіла та футеровку млина під час помелу. Як наслідок зменшується час самого процесу помелу та збільшується продуктивність сепараторів, що сприяє зменшенню енерговитрат на помел при збереженні якості цементу та продуктивності млинів. Завдяки збільшенню частки тонких фракцій цементу під час його помелу з інтесифікаторами досягається прискорення тверднення та збільшення механічної міцності цементів [2].

2. Аналіз літературних даних

На сьогодні в якості інтесифікаторів помелу найширше застосовуються алканоламіни [3- 5], менше – багатоатомні спирти [6-9], а також різноманітні суміші вищеназваних класів органічних сполук. Серед новітніх добавок можна виділити добавки на основі полімерів: полікарбоксилатного типу та різноманітні сополімери [10].

Розвиток галузі хімічних добавок йде не лише шляхом застосування індивідуальних хімічних сполук або їх сумішей, а й шляхом використання відходів промисловості. Так, гліцерин, отриманий як побічний продукт при

виробницві біодизелю з ятрофи, збільшує питому поверхню клінкеру та частку тонкої фракції [11]. Дво- та трьохатомні спирти, отримані шляхом переробки біомаси, окремо або у суміші з промисловими хімічними добавками сприяють збільшенню ефективності помелу клінкеру, сировинних матеріалів виробництва цементу та ряду інших неорганічних речовин [12].

3. Постановка мети і задач дослідження

Оскільки, традиційно найефективнішими сполуками є алканоламіни, молекули яких містять два види функціональних груп (гідроксильну та аміно-групи), була здійснена спроба дослідити вплив азотвмісних сполук з декількома функціональними групами на процеси помелу клінкеру та фізико-механічні властивості отриманих цементів. З цією метою були синтезовані суміші азотвмісних сполук, молекули яких містять дві або більше функціональних груп (карбоксільні та карбонільні групи, амідні та аміно-групи). Причому ставилося за мету отримати хімічну добавку не шляхом пошуку або розробки індивідуальної сполуки або суміші сполук, які раніше не застосовувалася, а синтезувати добавку з деяких накопичених у великій кількості відходів. В результаті було отримано ряд добавок, отриманих методом переробки полімерної фракції (пляшок) твердих побутових відходів.

В результаті хімічної переробки полімерної фракції протягом 30 хв. при 180-200 °С утворюється суміш амідів та амонійних солей терефталевої кислоти, а також інші азотвмісні сполуки, зокрема 2-оксазолідон, 2-імідазолідон та N-гідроксиетилімідазолідон (рис. 1). Серед ряду отриманих продуктів були досліджені три: ДОР № 1, П-53 та П-86. ДОР № 1 містить лише два компоненти – аміді та амонійні солі терефталевої кислоти. Модифікація П-53 складається на 30 мас. % з амідів і амонійних солей, решта 70 мас. % складається з азолідонів. П-86 містить 27 мас. % амідів та амонійних солей, 63 мас. % азолідонів та 10 мас. % гліцерину. Всі добавки знаходяться у стані 50 %-х водних розчинів.

4. Методика та результати досліджень

Добавки вводилися в лабораторний кульовий млин при помелі клінкеру. В якості контрольного показника приймався залишок клінкеру на ситі № 008 після 2 год помелу (умови помелу для кожної серії були однаковими). Для отриманих клінкерів визначені питома вага та питома поверхня [13], дані наведені в табл. 1. Питома вага визначалася за допомогою пікнометра Ле-Шательє, а питома поверхня – за допомогою приладу ПСХ-3. Після дослідження показників дисперсності всі клінкери домелювалися до залишку на ситі № 008 менше 4 мас. %, після чого використовувалися у суміші з гіпсом (5 мас. %) для визначення фізико-механічних показників: нормальній густини, термінів тужавлення та міцності на стиск (табл. 2 та мал. 2-4).

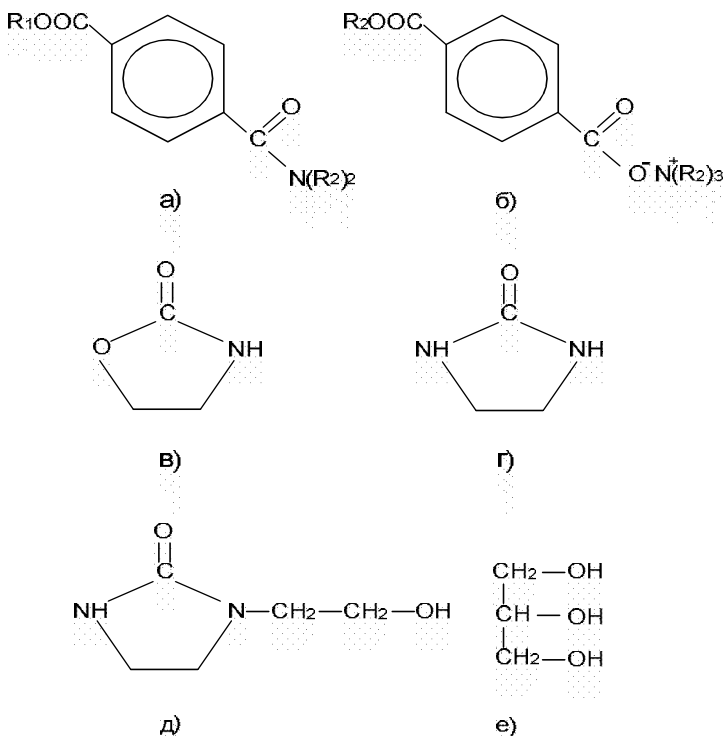


Рис. 1. Компоненти продуктів переробки ПЕТ тари: а) амід терефталевої кислоти (R_1 та R_2 – атоми гідрогену або вуглеводневі радикали); б) амонійна сіль терефталевої кислоти; в) оксазолідон; г) 2-імідазолідон; д) N-гідроксиетилімідазолідон; е) гліцерин

Результати таблиці 1 свідчать про те, що ДОР №1 найефективніше прискорює помел клінкеру. При всіх дослідних концентраціях залишок на ситі № 008 після помелу з добавкою ДОР № 1 є найменшим. Добавки П-53 та П-86 за ефективністю мало відрізняються.

Найліпші результати отримані при використанні добавки ДОР №1 при концентрації 0,035 %. При цьому досягається мінімальний залишок клінкеру на ситі та найбільша величина питомої поверхні. Найменш ефективною можна вважати добавку П-86. Хоча за результатами ситового аналізу вона займає проміжне положення, однак величина питомої поверхні клінкерів з П-86 найменша і мало відрізняється від аналогічного показника контрольного клінкеру.

Завдяки збільшенню питомої поверхні активованих клінкерів для них незначно збільшується величина нормальної густини цементного тіста. Це можна пояснити збільшення кількості тонкої фракції клінкеру порівняно з контрольними зразками.

Таблиця 1

Вплив дослідних добавок на показники дисперсності клінкеру

Найменування показника	Концентрація добавки, мас. %				
	0,000	0,035	0,055	0,085	0,105
	ДОР №1				
Залишок на ситі № 008, мас. %	18,1	7,4	6,9	10,9	12,9
Питома вага, г/см ³	3,24	3,25	3,27	3,21	3,17
Питома поверхня см ² /г	1100	2200	1600	1500	1500
	П-53				
Залишок на ситі № 008, мас. %	18,0	-	17,5	13,2	13,9
Питома вага, г/см ³	3,07	-	3,17	3,17	3,08
Питома поверхня см ² /г	1300	-	1500	1500	1500
	П-86				
Залишок на ситі № 008, мас. %	16,4	-	12,6	10,5	16,1
Питома вага, г/см ³	3,23	-	3,15	3,23	2,94
Питома поверхня см ² /г	1300	-	1400	1400	1200

Всі добавки прискорюють початок тужавлення цементів, причому чим більша концентрація, тим скоріше починається тужавлення. ДОР №1 також прискорює кінець тужавлення, однак, збільшення концентрації добавки не призводить до лінійного зменшення термінів. Решта дві добавки, навпаки, сповільнюють кінець тужавлення.

Таблиця 2

Вплив добавок на фізико-механічні властивості цементів

Вміст добавки, мас. %	Нормальна густина, %			Терміни тужавлення, год-хв					
				початок			закінчення		
	ДОР №1	П-53	П-86	ДОР №1	П-53	П-86	ДОР №1	П-53	П-86
0,000	26,5	26,5	26,0	1-25	0-55	1-05	3-10	2-55	3-30
0,035	28,5	-	-	0-20	-	-	2-25	-	-
0,055	28,5	27,5	27,5	0-20	0-40	0-45	2-15	3-15	3-55
0,085	-	28,0	27,5	-	0-35	0-40	-	3-15	3-35
0,105	29,0	27,5	27,5	0-15	0-35	2-20	2-25	3-25	4-20

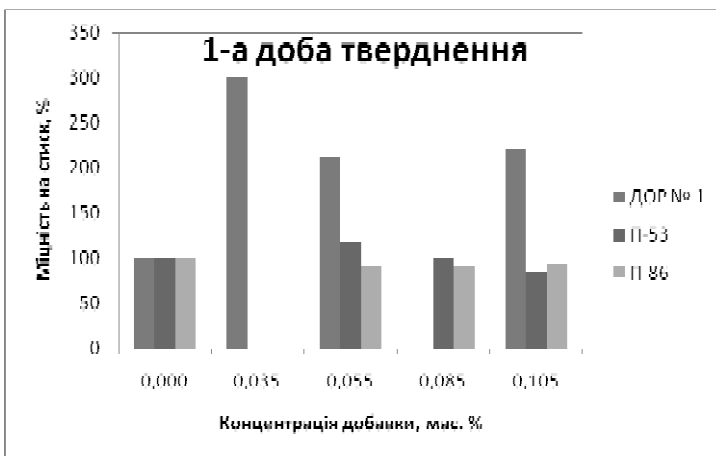


Рис. 2. Залежність величини міцності на стиск цементу на 1-у добу тверднення в залежності від вмісту добавки

Серед трьох дослідних добавок лише ДОР № 1 сприяє збільшенню частки надтонкої та тонкої фракцій клінкеру, які гідратується в ранні терміни тверднення (1-3 діб). Про це свідчать дані рис. 2 та 3, з яких видно, що міцність на стиск цементів з добавкою ДОР № 1 на 1 та 3 діб в декілька разів вища з міцністю контрольного цементу без добавок, а також за міцність цементів з іншими добавками.

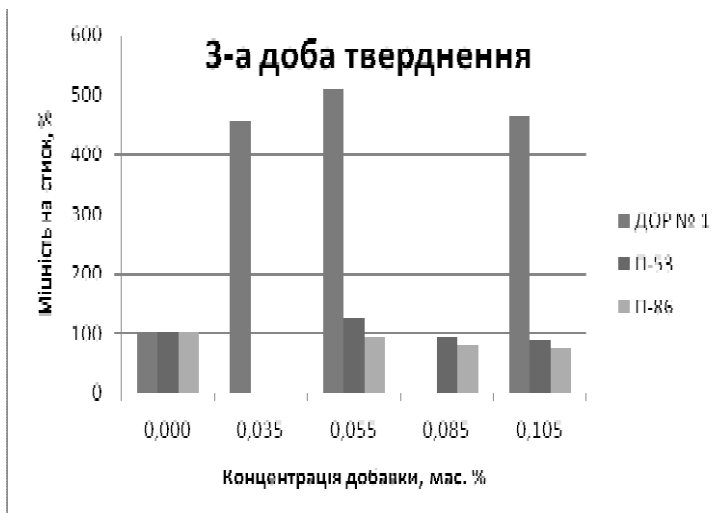


Рис. 3. Залежність величини міцності на стиск цементу на 3-у добу тверднення в залежності від вмісту добавки

Добавка П-53 прискорює твердження при концентрації в цементів 0,055 мас. %. В решті випадків добавка, навпаки, сповільнює раннє твердження. П-86 сповільнює твердження при всіх концентраціях.

Після 28 днів твердження спостерігається збільшення марочної міцності для всіх зразків з добавками ДОР №1 та П-53 при всіх концентраціях. П-86 сприяє зменшенню марочної міцності.

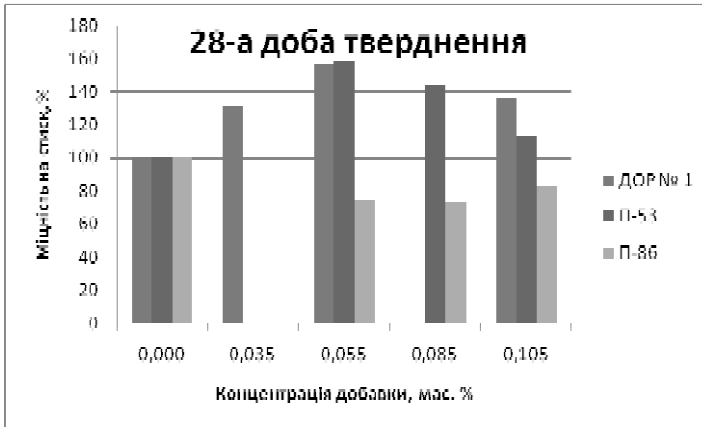


Рис. 4. Залежність величини міцності на стиск цементу на 28-у добу твердження в залежності від вмісту добавки

Отримані результати свідчать про те, що добавки сприяють зменшенню частки клінкерних зерен розміром більше 60 мкм, які є «баластними» і дуже повільно гідратуються. Навпаки діє добавка П-86, яка по мірі збільшення концентрації сприяє погіршенню помелу та зменшенню питомої поверхні клінкеру за рахунок збільшення частки крупних зерен. Це, в свою чергу, призводить до сповільнення твердження цементу з добавкою П-86 через повільну гідратацію крупних клінкерних зерен.

5. Висновки

З вище приведених результатів можна зробити висновок, що добавки, отримані шляхом переробки полімерної фракції твердих побутових відходів можуть знайти застосування в будівельній промисловості, в якості багатofункціональних добавок, які прискорюють помел клінкеру та збільшують його питому поверхню, прискорюють тужавлення та твердження цементу, а також збільшують його марочну міцність.

Причому основний вплив на вище наведені процеси мають такі компоненти добавок, як амідні та амонійні солі терефталевої кислоти, що підтверджується найбільшою ефективністю добавки ДОР №1. Велике

розбавлення цих компонентів азолідонами призводить до втрати ефективності, тому добавка П-53 значно менше прискорює помел клінкеру, сповільнює кінцеві терміни тужавлення та раннє тверднення. Додаткове введення до складу гліцерину (П-86) призводить, навпаки, до погіршення фізико-механічних властивостей цементів. Тому, найбільшою ефективністю відрізняються добавки з найпростішим якісним складом.

1. Рояк С.М. Специальные цементы: Учеб. пособие для вузов. 2 изд., перераб. и доп./ С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с., ил. 2. Карибаев К.К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов/ К.К. Карибаев. – Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1980. – 336 с. 3. US5131600 A, Int. Cl. B02C 23/06. Alkanol amine grinding aids/ R.R. Klimpel, D.E. Leonard, B.S. Fee. – Appl. No. 567214. 4. EP 2582643 A1, Int. Cl. C04B 24/12, C04B 28/04. Grinding aid/ I. Montecelo, R.F. Viles, M. Inamdar. – Appl. No. Ep 20110738262. 5. US 5084103 A, Int. Cl. C04B 07/02. Strength enhancing additive for certain Portland cements/ D.F. Myers, E.M. Gartner. – Appl. No. 561754. 6. US 4828624, Int. Cl. C04B 24/00. Cement grinding aid composition/ J. Valle. – Appl. No. 81927. 7. Us 4204877 A, Int. Cl. C04B 7/35. Cement grinding aid and set retarder/ H.H. Moorner, C.M. Anderegg. – Appl. No. 3356. 8. US 3615785 A, Int. Cl. C04B 13/26. Cement grinding aid and pack set inhibitor/ H.H. Moorner, C.M. Anderegg. – Appl. No. 702519. 9. US 5125976 A, Int. Cl. C04B 24/16, C04B 7/02. Method of milling the portland clinker for the production of gypsumless portland cements/ F. Skvara, J. Hrazdira, T. Vsetecka. – Appl. No. 502538. 10. US 6005057 A, Int. Cl. C08F 8/14. Cement grinding aid/ B. El-Jazairi. – Appl. No. 08/791830. 11. Farobie O. Utilization of glycerol derived from jatropha's biodiesel production as a cement grinding aid/ O. Farobie, S.S. Achmadi, L.K. Darusman// International Scholarly and Scientific Research & Innovation, 2012. – Vol. 6(3). – P. 791-796. 12. US 7922811 B2, Int. Cl. C04B 40/00, B02C 23/06, B02C 19/00, B04B 15/04, B02B 5/02. Biomass-derived grinding aid/ L.A. Jardine, C. Porteneuve, G. Blond. – Appl. No. 11/434018. 13. Бутт Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. 2-е издание/ Ю.М. Бутт. – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1953. – 470 с.