

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046491**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.20

(51) Int. Cl. **C04B 28/02 (2006.01)**
C04B 7/52 (2006.01)

(21) Номер заявки
202190756

(22) Дата подачи заявки
2019.10.10

(54) **СПОСОБ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛКАНОЛАМИНА ПРИ РАЗМОЛЕ**

(31) **18 59381**

(56) **WO-A1-2009060405**
CN-A-102040347
FR-A1-3002162

(32) **2018.10.10**

(33) **FR**

(43) **2021.08.13**

(86) **PCT/EP2019/077456**

(87) **WO 2020/074633 2020.04.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ШРИЗО (FR)

(72) Изобретатель:
Пеллерен Брюно (FR), Дуарте Амаро
Коррейя Мартино (ZA)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу использования вторичного или третичного алканолamina для размолa цемента, включающему: формирование соли алканолamina неорганической кислоты; добавление образованной соли алканолamina в мельницу.

B1

046491

046491

B1

Настоящее изобретение относится к стабилизации алканоламинов, используемых в способах размола, в частности в способах размола для размола гидравлического вяжущего, в частности, клинкера.

Использование алканоламинов при размоле клинкера является известной практикой. Известно также, что алканоламины улучшают механическую прочность гидравлических композиций на основе цемента.

Поэтому было предложено объединить эти эффекты и использовать алканоламины во время размола гидравлического вяжущего, в частности, цемента, чтобы извлечь выгоду из размалывающих свойств алканоламинов, одновременно вводя в гидравлическое вяжущее такие активные ингредиенты, которые служат для повышения механической прочности при приготовлении композиций гидравлического вяжущего.

Однако некоторые алканоламины, в частности, триизопропаноламин (ТИПА), используемые во время размола, будут разлагаться под действием температуры и, следовательно, больше не будут доступны для участия в получении хорошей механической прочности во время приготовления композиций гидравлического вяжущего. Чтобы преодолеть эту проблему, было предусмотрено добавление большего количества алканоламина, чтобы компенсировать его разложение. Однако увеличение концентрации алканоламина в некоторых мельницах для размола (или мельницах) приводит к чрезмерно высокой эффективности размола, а сверх-разжижение цементного порошка приводит к опорожнению или опустошению мельницы для размола, что нежелательно.

Из FR 3002162 также известна практика использования АМР (2-амино-2-метилпропанол), в частности, в форме органической соли, во время размола клинкера. Однако это приводит к увеличению текучести цемента и, следовательно, к недостаточному размолу клинкера.

Следовательно, существует интерес к предложению способа, который позволяет использовать алканоламины во время размола гидравлического вяжущего, в частности, цемента, при этом не ухудшая условия размола, в частности, не опорожня (или не опустошая) мельницу.

Также существует интерес в предоставлении такого способа, который позволяет снизить текучесть гидравлического вяжущего и, следовательно, увеличить время его прохождения через мельницу для размола, чтобы получить более мелкий порошок, а также позволяющий получить хорошую механическую прочность.

Также существует интерес к предоставлению способа, который позволяет на стадии размола гидравлического вяжущего обеспечивать соединения, необходимые для улучшения свойств, связанных с механической прочностью и, в частности, механической прочностью через 28 дней, композиций гидравлического вяжущего, не ухудшая условий измельчения, в частности, не опорожня мельницу для размола.

Поэтому одна цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предоставить способ, который позволяет стабилизировать алканоламины, используемые в мельнице для размола.

Другой целью изобретения является создание такого способа, который позволяет в то же время поддерживать воздействие на улучшение механической прочности, в частности, через 28 дней, композиций гидравлического связующего.

Еще одна цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предоставить средство, которое позволяет регулировать характеристики алканоламинов в качестве агента размола, сохраняя при этом свойства, относящиеся к повышению механической прочности, в частности, через 28 дней, во время приготовления композиций гидравлического вяжущего. Задача настоящего изобретения особенно выгодна во всех ситуациях, когда требования к производительности размола невысоки (природа клинкера, совместный размол клинкера с мягкими материалами (например, известняковый наполнитель, природные пуццоланы), размол с низкой производительностью мельниц для размола, мельницы с открытым контуром без системы разделения (классификации), системы измельчения с замкнутым контуром, например, с сепараторами с постоянным потоком воздуха, метод с перемещением цемента с помощью наклонной конвейерной ленты, открытых ковшовых элеваторов, фильтров пыли, которые неэффективны или близки к насыщению (высокий перепад давления, изношенные рукавные фильтры)).

Задача настоящего изобретения особенно выгодна при совместном размоле клинкера и известняка для производства СЕМ II/A или СЕМ II/B LL, которые для повышения механической прочности через 28 дней требуют высоких уровней дозировки амина (например, 120 г триизопропаноламина (ТИПА) на тонну цемента). Когда такие уровни дозировки используются на определенных заводах, наблюдается быстрое опустошение или опорожнение мельницы для размола, а также критические явления образования пыли на выходе из мельницы для размола и на уровне элеватора.

Неожиданным образом было обнаружено, что использование аминов в форме солей позволяет регулировать размалывающие характеристики аминов, сохраняя при этом все характеристики, связанные с улучшением механической прочности через 28 дней.

Настоящее изобретение, которое отвечает всем этим целям, относится к способу использования алканоламина, предпочтительно вторичного или третичного алканоламина, для размола по меньшей мере одного гидравлического вяжущего, предпочтительно цемента, причем указанный способ включает:

формирование соли, предпочтительно соли неорганической кислоты, алканоламина; добавление образованной соли алканоламина в мельницу для размола.

Способ предпочтительно дополнительно включает размол указанного гидравлического вяжущего.

Предпочтительно настоящее изобретение относится к способу использования вторичного или третичного алканоламина для размола по меньшей мере одного гидравлического вяжущего, причем указанный способ включает:

формирование соли алканоламина неорганической кислоты;

добавление образованной соли алканоламина в мельницу для размола.

Способ предпочтительно дополнительно включает размол указанного гидравлического вяжущего.

Предпочтительно алканоламин представляет собой алканоламин, имеющий формулу (I) $N(R^1OH)(R^2)(R^3)$ (I), где R^1 , который может быть одинаковым или разным, представляют собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, R^2 представляет собой H или группу R^1-OH , R^3 представляет собой H, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, группу R^4-OH , в которой R^4 представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, или группу (алкил)-N (алкил-OH)₂, причем алкил является линейным или разветвленным и содержащим от 1 до 5 атомов углерода, предпочтительно (CH₂-CH₂)-N(CH₂-CH₂-OH)₂, причем по меньшей мере один из R^2 и R^3 отличен от H.

Предпочтительно, алканоламин представляет собой алканоламин, имеющий формулу (I) $N(R^1OH)(R^1OH)(R^3)$ (I), где группы R^1 , которые могут быть одинаковыми или разными, представляют собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, R^3 представляет собой H, линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, группу R^4-OH , в которой R^4 представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода.

Способ настоящего изобретения не распространяется на использование солей уксусной кислоты. Способ по настоящему изобретению не распространяется на использование АМР (2-амино-2-метилпропанола).

Настоящее изобретение также относится к способу повышения механической прочности композиции гидравлического вяжущего, который включает использование соли алканоламина, предпочтительно неорганической соли алканоламина, предпочтительно алканоламина формулы (I), во время размола гидравлического вяжущего. Особенно выгодным образом способ позволяет улучшить механическую прочность композиции гидравлического вяжущего, не влияя на характеристики измельчения гидравлического вяжущего, в частности, клинкера.

Предпочтительно, в контексте изобретения, когда речь идет о механической прочности, это предпочтительно механическая прочность через 28 дней.

Неорганические соли алканоламина, имеющего формулу (I), выбраны из солей галогеноводородной кислоты, серной кислоты, фосфорной кислоты, фосфоновой кислоты или гидросульфата.

Предпочтительно, соль алканоламина представляет собой соль серной кислоты, фосфорной кислоты или фосфоновой кислоты, предпочтительно серной кислоты.

Предпочтительно, соль алканоламина представляет собой соль галогеноводородной кислоты. В частности, соль хлористоводородной кислоты.

Способ по настоящему изобретению можно применять к любому типу алканоламина, предпочтительно вторичному или третичному алканоламину, предпочтительно имеющему формулу (I), в частности, к любому типу вторичного или третичного алканоламина формулы (I), используемому в мельницах для размола, особенно в мельницах для размола клинкера и гидравлических вяжущих. Более конкретно, можно упомянуть триизопропаноламин (TIPA), диизопропаноламин (DIPA), диэтанализопропаноламин (DEIPA), этанолдиизопропаноламин (EDIPA), N,N,N',N'-тетраakis(2-гидроксиэтил)этилендиамин (THEED) и метилдиэтанололамин (MDEA). Предпочтительно алканоламин выбран из триизопропаноламина (TIPA), диэтанализопропаноламина (DEIPA) и этанолдиизопропаноламина (EDIPA). Предпочтительно алканоламин представляет собой триизопропаноламин (TIPA).

Получение соли алканоламина предпочтительно проводят стехиометрическим смешиванием алканоламина и кислоты. Поскольку реакция может быть экзотермической, во время реакции может потребоваться охлаждение среды. По этой причине синтез соли алканоламина предпочтительно проводить в стеклянном сосуде, погруженном в ванну с холодной водой, и постоянно измерять температуру, а также pH.

Настоящее изобретение также относится к способу снижения текучести гидравлического вяжущего в мельнице для размола, который включает использование неорганической соли вторичного или третичного алканоламина, предпочтительно имеющего формулу (I), во время размола гидравлического вяжущего.

В контексте настоящего изобретения может использоваться любой тип мельницы для размола. В частности, изобретение относится к воплощению в вертикальных мельницах, шаровых мельницах, валковых мельницах, измельчителях открытого цикла без системы разделения (классификации), системах измельчения с замкнутым циклом, независимо от того, с сепараторами постоянного потока воздуха или без них, способах с перемещением цемента с помощью наклонной конвейерной ленты, открытых ковшевых элеваторов, неэффективных или близких к насыщению пылевых фильтров (высокий перепад давления, изношенные рукавные фильтры). Предпочтительно, мельница для размола представляет собой шаровую мельницу или вертикальную мельницу.

Объект настоящего изобретения особенно выгоден при совместном размолу клинкера и минеральных добавок для производства СЕМ II/A или СЕМ II/B или СЕМ III, которые для повышения механической прочности через 28 дней требуют высокого уровня дозировки амина (например, 120 г триизопропамоламина (ТИПА) на тонну цемента). Когда такие уровни дозировки используются на определенных заводах, наблюдается быстрое опорожнение или опустошение мельницы, а также критические явления образования пыли на выходе из мельницы для размола и на уровне элеватора.

Настоящее изобретение относится к размолу любого типа гидравлического вяжущего, в частности, клинкера и/или минеральных добавок.

В контексте настоящего изобретения термин "гидравлическое вяжущее" следует понимать как относящееся к любому соединению, которое имеет свойство гидратироваться в присутствии воды и гидратация которого позволяет получить твердое вещество, обладающее механическими характеристиками, в частности, цемент, такой как портландцемент, глиноземистый цемент, пуццолановый цемент или еще безводный или полугидратированный сульфат кальция. Гидравлическое вяжущее может быть цементом согласно стандарту EN197-1 (2001) и, в частности, портландцементом, минеральными добавками, в частности, шлаком, или цементом, содержащим минеральные добавки.

Термин "цемент" понимают, как относящийся к цементу в соответствии с европейским стандартом EN 197-1 (2001) и, в частности, к цементу следующих типов: СЕМ I, СЕМ II, СЕМ III, СЕМ IV или СЕМ V согласно французскому/европейскому стандарту NF EN 197-1 (2012) на цемент. Цемент может включать минеральные добавки.

Термин "минеральные добавки" понимают, как относящийся к шлакам (как определено в стандарте NF EN 197-1 (2012) на цемент, параграф 5.2.2), металлургическим шлакам, пуццолановым материалам (как определено в стандарте NF EN 197-1 (2012) на цемент, параграф 5.2.3), золе-уносу (как определено в стандарте NF EN 197-1 (2012) на цемент, параграф 5.2.4), обожженному сланцу (как определено в стандарте NF EN 197-1 (2012) на цемент, параграф 5.2.5), известнякам (как определено в стандарте NF EN 197-1 (2012), на цемент параграф 5.2.6) или микрокремнезему (как определено в стандарте NF EN 197-1 (2012), на цемент, параграф 5.2.7) или их смеси. Также могут использоваться другие добавки, не признанные в настоящее время стандартом NF EN 197-1 (2012) на цемент. Такие добавки включают метакаолины, такие как метакаолины типа А в соответствии с французским стандартом NF P 18-513 (август 2012 г.); кремнийсодержащие добавки, такие как кремнийсодержащие добавки с минералогическим составом кварца в соответствии со стандартом NF P 18-509 (сентябрь 2012 г.); алюмосиликаты, в частности неорганические геополимеры.

Особенно выгодным образом авторы изобретения показали, что формирование соли алканоламина, согласно изобретению, позволяет снизить давление ее пара и, следовательно, защитить ее от разложения, в частности из-за температуры, в мельнице для размола. Авторы изобретения показали, что вопреки всем ожиданиям, несмотря на образование его соли, алканоламин сохранил свои свойства улучшения механических свойств композиции гидравлического вяжущего, в частности его свойства улучшения механической прочности, в частности механической прочности через 28 дней. Кроме того, что удивительно, авторы изобретения показали, что формирование солей неорганических кислот, в отличие от примеров с солями органических кислот, известных из литературы, позволило улучшить измельчение и привело к снижению текучести гидравлического вяжущего.

Таким образом, настоящее изобретение позволяет особенно выгодным образом добавлять алканоламин во время размола без его разложения, одновременно улучшая разمول и обеспечивая сохранение его свойств для улучшения механических свойств композиций гидравлического вяжущего.

Предпочтительно соль алканоламина используют во время размола при содержании от 0,003 до 0,025% по массе гидравлического вяжущего, предпочтительно от 0,005 до 0,015%.

Особенно выгодным образом соль алканоламина, используемая во время размола, может использоваться в сочетании с другими добавками, обычно используемыми в гидравлических композициях или во время размола гидравлического вяжущего; можно, в частности, упомянуть алканоламины, отличные от тех, которые имеют формулу (I); соли, такие как хлорид натрия, хлорид кальция, тиоцианат натрия, тиоцианат кальция, нитрат натрия и нитрат кальция и их смеси; гликоли, глицерины, водоредуцирующие адьюванты/добавки и сильно водоредуцирующие адьюванты/добавки, поверхностно-активные вещества, карбоновые кислоты, такие как уксусная, адипиновая, глюконовая, муравьиная, щавелевая, лимонная, малеиновая, молочная, винная, малоновая кислоты и их смеси.

Соль алканоламина также может использоваться в сочетании с замедлителями схватывания.

В контексте настоящего изобретения среди замедлителей схватывания можно, в частности, упомянуть замедлители схватывания на основе сахара, патоки или барды.

Предпочтительно водоредуцирующие и сильно водоредуцирующие адъюванты/добавки выбраны из:

- сульфированных солей нафталинформальдегидных поликонденсатов, широко известных как полинафталинсульфонаты или даже суперпластификаторы на основе нафталина;

- сульфированных солей меламинаформальдегидных поликонденсатов, широко известных как суперпластификаторы на основе меламина;

- лигносульфонатов;

- глюконата натрия и глюкогептоната натрия;

- полиакрилатов;

- полиариловых эфиров (PAE);

- продуктов на основе поликарбонновых кислот, в частности гребенчатых сополимеров поликарбоксилатов, которые представляют собой разветвленные полимеры, основная цепь которых несет карбоксильные группы, а боковые цепи образованы из блоков типа простого полиэфира, в частности полиэтиленоксида, такого как, например, поли[(мет)акриловая кислота - прививка - полиэтиленоксид]. В частности, можно использовать суперпластификаторы серий CHRYSO® Fluid Optima, CHRYSO® Fluid Premia и CHRYSO® Plast Omega, продаваемые, в частности, CHRYSO;

- продуктов на основе полиалкоксилированных полифосфонатов, в частности, описанных в патенте EP 0 663 892 (например, CHRYSO®Fluid Optima 100).

Особенно выгодным образом соль алканоламина, используемая во время размолла, может использоваться в комбинации с одним или несколькими противовспенивающими агентами, в частности, выбранными из этоксилированных жирных аминов. Авторы изобретения, в частности, показали, что формирование соли алканоламина позволяет получить зону pH, которая обеспечивает солубилизацию этоксилированных жирных аминов, сохраняя при этом их эффективность в применениях, в частности в бетоне, которые находятся в зонах pH, где они становятся активными.

Настоящее изобретение также относится к композиции, содержащей:

- по меньшей мере одно гидравлическое вяжущее;

- соль алканоламина, как описано выше.

Композиция может дополнительно содержать по меньшей мере одну добавку, как описано выше.

Настоящее изобретение также относится к гидравлической композиции, содержащей:

- воду;

- по меньшей мере одно гидравлическое вяжущее;

- соль алканоламина;

- заполнитель.

Гидравлическая композиция может дополнительно содержать по меньшей мере одну добавку, как описано выше.

Термин "заполнители" относится к массе или комплексу минеральных зерен со средним диаметром от 0 до 125 мм. В зависимости от их диаметра заполнители подразделяются на одну из следующих шести групп: наполнители, песок, мелкий песок, гравий, мелкий гравий и балласт (стандарт XP P 18-545). Наиболее часто используемые агрегаты представляют собой следующие:

- наполнители, которые имеют диаметр менее, чем 2 мм, у которых по меньшей мере 85% заполнителей имеют диаметр менее, чем 1,25 мм и по меньшей мере 70% заполнителей имеют диаметр менее, чем 0,063 мм;

- пески диаметром от 0 до 4 мм (в стандарте 13-242 диаметр может достигать до 6 мм);

- гравий, имеющий диаметр более, чем 6,3 мм;

- мелкий гравий, имеющий диаметр от 2 до 63 мм;

таким образом, пески включены в определение заполнителя в соответствии с изобретением;

- наполнители, в частности, могут быть получены из известняка или доломита.

Гидравлическая композиция может также содержать другие добавки, известные специалисту в данной области, например минеральную добавку и/или добавки, такие как, например, добавка, препятствующая захвату воздуха, противовспенивающий агент, ускоритель схватывания или замедлитель схватывания, агент, модифицирующий реологию, другой флюидизатор (пластификатор или суперпластификатор), в частности суперпластификатор, например такой суперпластификатор, как CHRYSO®Fluid Premia 180 или CHRYSO®Fluid Premia 196.

Настоящее изобретение теперь будет описано с помощью неограничивающих примеров.

Фиг. 1 представляет собой вид сверху наклонной плоскости для испытания с катящейся бутылкой в примере 2.

Фиг. 2 представляет собой вид сбоку наклонной плоскости для испытания с катящейся бутылкой в примере 2.

В этих примерах используется соль хлористоводородной кислоты триизопропаноламина (ТИРА). Эту соль получают согласно следующему методу: массу 113 г триизопропаноламина (ТИРА) с массовой концентрацией 63% в воде выдерживали при перемешивании с помощью магнитной мешалки (или смесителя) и 35 г хлористоводородной кислоты при 37% массовой концентрации добавляли в течение 30 минут с получением примерно 150 г раствора. Стехиометрическое соотношение между ТИРА и HCl составляет 1:1. Во время приготовления температура не превышала 40°C. Полученный раствор прозрачный. Измерения проводимости и pH как функции объема титрованной HCl показывают сильное изменение значений во время окончания реакции между ТИРА и HCl, что подтверждает химическую реакцию между двумя реагентами. Действительно, можно доказать образование протонированного ТИРА с помощью обратного кислотно-основного анализа. Если к раствору ТИРА + HCl добавить гидроксид натрия (0,1 моль/л), то отмечается скачок pH при эквивалентном объеме гидроксида натрия, характерном для константы кислотности этого химического соединения. (ТИРА/ТИРА + HCl). При половине эквивалентного объема pH равен pKa этого химического соединения (ТИРА/ТИРА + HCl), который близок к 8. Напротив, ТИРА не показывает скачка pH, поскольку амин уже находится в основной форме.

На основе того же типа химической реакции можно приготовить соль хлористоводородной кислоты диэтанализопропаноламина (ДЕИРА). Эту соль получают согласно следующему методу: массу 80 г диэтанализопропаноламина (ДЕИРА) с массовой концентрацией 87% в воде выдерживали при перемешивании с помощью магнитной мешалки и добавляли 42 г соляной кислоты с массовой концентрацией 37%, в течении 30 минут, чтобы получить около 150 г раствора. Стехиометрическое соотношение между ДЕИРА и HCl составляет 1:1. Во время приготовления температура не превышала 40°C. Полученный раствор прозрачный. Образование протонированного амина ДЕИРА + HCl может быть подтверждено обратным кислотно-основным титрованием. ДЕИРА + HCl соединение действительно демонстрирует скачок pH, который характерен для кислотно-основного соединения ДЕИРА/ДЕИРА + HCl во время добавления гидроксида натрия, что указывает на pKa, близкое к 8. Действительно, ТИРА и ДЕИРА представляют собой амины с очень похожими константами кислотности, при pKa около 8. Напротив, непротонированный ДЕИРА не показывает скачка pH во время добавления гидроксида натрия.

На основе того же типа химической реакции можно приготовить сернокислотную соль триизопропаноламина (ТИРА). Эту соль получают согласно следующему методу: массу 129 г триизопропаноламина (ТИРА) с массовой концентрацией 61% в воде выдерживали при перемешивании с помощью магнитной мешалки и добавляли 21 г серной кислоты с массовой концентрацией 95%, в течении 30 минут, чтобы получить около 150 г раствора. Стехиометрическое соотношение между ТИРА и H₂SO₄ составляет 2:1. Во время приготовления температура не превышала 40°C. Полученный раствор прозрачный. Образование протонированного амина ТИРА + H₂SO₄ может быть подтверждено обратным кислотно-основным титрованием. Соединение ТИРА + H₂SO₄ действительно демонстрирует скачок pH, характерный для ТИРА, близкий к 8.

Пример 1:

На цементе СЕМ II/AV 42,5 N, который содержит 15% массовую концентрацию золы-уноса с целевой удельной поверхностью по Блейну 4000 см²/г, дозировка ТИРА в 90 ppm позволяет увеличить производительность цементной мельницы на 11%. С другой стороны, дозировка ТИРА в 120 ppm создает вредные эффекты из-за сверхтекучести цементного порошка, который становится очень летучим. ТИРА+HCl не оказывает отрицательного воздействия на размол цемента (не приводит к избыточному разжижению) и приводит к повышению механической прочности.

Описание	Дозировка (ppm)	Производительность мельницы (тонн в час)	Предел прочности на сжатие (Rc) 2 дня (МПа)	Предел прочности на сжатие (Rc) 28 дней (МПа)
сравнительный	0	70	24,0	55,2
ТИРА	90	78	24,5	61,3
ТИРА	120 ppm	NA*	-	-
ТИРА+HCl	143 ppm**	76	25,1	63,1

* Опустошение мельницы.

** Эквивалент до 120 ppm ТИРА + 23 ppm HCl.

ppm - части на миллион (ч./млн).

Этот пример явно демонстрирует тот факт, что в мельнице для размола чрезмерно высокое содержание ТИРА влияет на эффективность размола и приводит к снижению механических характеристик; формирование соли ТИРА позволяет преодолеть эти недостатки.

Пример 2:

Лабораторные испытания были проведены на шаровой мельнице на 5 кг клинкера в присутствии различных аминов. Текучесть полученного таким образом порошка была проанализирована с помощью "испытания с катящейся бутылкой (RBT)", основной принцип которого заключается в измерении расстояния, пройденного цилиндрической бутылкой длиной 9,3 см и диаметром 2,74 см, пустая масса с

крышкой 119,14 г, содержащей 40 г измельченного клинкера, которая катится по наклонной плоскости, как показано на фиг. 1. Чем больше пройденное расстояние, тем в большей степени образец обладает текучестью, подходящей для промышленного масштаба.

Следующая таблица показывает, что клинкер, измельченный в присутствии ТПА, не промотирует текучесть клинкерного порошка. Этот эффект объясняется распределением частиц по размеру, которое отрицательно сказывается на текучести клинкерного порошка, содержащегося в бутылке, что означает чрезмерную эффективность в отношении ТПА, что не способствует измельчению. С другой стороны, когда клинкер измельчают с помощью ТПА + HCl, расстояние, проходимое бутылкой больше, при этом показано, что ТПА + HCl предотвращает известный эффект сверхтекучести для ТПА и возвращает образец клинкера к поведению, благоприятному для текучести порошка в промышленных масштабах.

	Контроль	ТПА	ТПА+HCl
Расстояние, пройденное бутылкой с клинкером (см)	34,0	28,7	36,7

Пример 3:

В шаровую мельницу с одной камерой (комбинированный замкнутый контур между валковым прессом, шаровой мельницей, соединенной с сепаратором 3-го поколения) вводят 77 тонн в час шлака и 150 г/т агента размола (композиция 1).

Целевой показатель удельной поверхности по Блейну на выходе из мельницы составляет 5100 см²/г. Дозировка 150 г/т агента размола (композиция 1), которая обеспечивает 41 г/т ТПА, вызывает неблагоприятные эффекты из-за сверхтекучести цементного порошка, который становится очень летучим. Шаровая мельница должна быть остановлена, поскольку пылевые фильтры насыщаются. За этим насыщением следует измерение давления на входе в фильтр - на выходе из мельницы, которое значительно возрастает при использовании композиции 1, содержащей ТПА. Используемая в дозировке, близкой к ТПА, равной 36 г/т в агенте размола (композиция 2), соль ТПА + HCl не оказывает отрицательного воздействия на размол цемента (отсутствие сверхразжижения). Протонированный амин позволяет поддерживать вынос из сепаратора и скорость запыления фильтра, эквивалентную эталонной. При увеличении дозировки композиции 2, содержащей эту соль амина (от 36 до 84 г/т ТПА), поверхность шлака по Блейну увеличивается благодаря действию агента размола. Однако, несмотря на уменьшение размера частиц шлака, мелкие частицы не забивают фильтр, поддерживая вынос из сепаратора и скорость запыления фильтра, эквивалентную эталонной. Таким образом, соль ТПА позволяет ускорить измельчение шлака, сохраняя при этом частицы в агломерированном состоянии и, следовательно, без риска образования пыли и избыточного разжижения.

Описание	ТПА Дозировка (ppm)	Производительность мельницы (т/ч)	Вынос из сепаратора (т/ч)	Давление (мбар) на входе фильтра - выходе мельницы	Пыль от фильтра мельницы (г/м ³)	Удельная поверхность по Блейну (г/см ²)
Эталон	0	77	160	9,2	8	500
Композиция 1, содержащая ТПА	41	77	120	10,5	11	500
Композиция 2, содержащая ТПА+HCl	36*	77	140	9,1	9	517
Композиция 2, содержащая ТПА+HCl	48**	78	130	9,2	12	521
Композиция 2, содержащая ТПА+HCl	60***	79	120	9,4	17	524
Композиция 2, содержащая ТПА+HCl	84****	79	110	9,8	38	524

* Опустошение мельницы для размола.

** Эквивалент 36 ppm ТПА + 7 ppm HCl.

*** Эквивалент 48 ppm ТПА + 9 ppm HCl.

**** Эквивалент 60 ppm ТПА + 11 ppm HCl.

***** Эквивалент 84 ppm ТПА + 16 ppm HCl.

Этот пример явно демонстрирует тот факт, что в мельнице для размола использование ТГРА может привести к сверхразжижению шлама, при этом пылевой фильтр быстро забивается. Формирование соли ТГРА позволяет преодолеть эти недостатки. Расход на входе в мельницу можно поддерживать постоянным, одновременно способствуя размолу шлама и без риска сверхразжижения.

Пример 4:

Цемент СЕМ II/A LL 42,5 N, содержащий известняк с массовой концентрацией 10%, измельчается в двухкамерной шаровой мельнице (так называемая конфигурация открытого цикла без соединения с сепаратором) для получения целевой удельной поверхности по Блейну 3300 см²/г. Использование адьюванта, содержащего ТГРА. HCl (композиция 4), позволяет уменьшить даже больше, чем с адьювантом, содержащим ТГРА (композиция 3), выносы 45 и 25 мкм на выходе из шаровой мельницы по сравнению с эталоном. Таким образом, формирование соли ТГРА позволяет более эффективно уменьшить размеры частиц цемента и, таким образом, получить прирост прочности на сжатие, который выше через 2 дня по сравнению с контролем. Кроме того, замена ТГРА солью ТГРА сохраняет заметный активирующий эффект в долгосрочной перспективе с прочностью на сжатие через 28 дней, которая явно выше, чем у эталона.

Описание	ТГРА дозировка (ppm)	Вынос 45 мкм (мас.%)	Вынос 25 мкм (мас.%)	Rc 2 дня (МПа)	Rc 28 дней (МПа)
Эталон	/	20,9	37,0	27,8	46,6
Композиция 3, содержащая ТГРА	163	16,9	33,2	26,6	60,1
Композиция 4, содержащая ТГРА+HCl	163*	15,1	23,6	29,1	58,2

* эквивалент 163 ppm ТГРА + 31 ppm HCl.

Этот пример наглядно демонстрирует тот факт, что в мельнице для размола использование ТГРА в форме соли вместо ТГРА позволяет повысить эффективность размола, что приводит к уменьшению выносов на 25 и 32 мкм. Это позволяет сделать вывод, что время пребывания в мельнице цемента СЕМ II/A LL 42,5 N было увеличено.

Пример 5:

В двухкамерной шаровой мельнице, объединенной с двумя сепараторами первого поколения, установленными параллельно, 108 тонн в час цемента типа СЕМ I вводятся в присутствии активатора, содержащего ТГРА (композиция 5), для получения удельной поверхности по Блейну около 360 м²/кг. Цемент типа СЕМ I 42,5 N состоит из клинкера с массовой концентрацией 90,5%, известняка 4,5% по массе и гипса 5,0% по массе. Использование активатора, содержащего ТГРА + HCl (композиция 6) вместо ТГРА (композиция 5) с той же дозировкой амина, позволяет повысить эффективность размола. При одинаковом расходе на входе в мельницу удельная поверхность цемента больше, а вынос на 45 мкм меньше в присутствии хлорированной соли ТГРА, чем ТГРА. Даже если расход на входе мельницы увеличится со 108 до 111 т/ч, адьювант/добавка на основе ТГРА + HCl останется очень эффективным агентом размола, поскольку он поддерживает высокую площадь поверхности по Блейну. Ацетат ТГРА, используемый в агенте размола (композиция 7), в свою очередь, позволяет получить удельную поверхность измельченного цемента, эквивалентную удельной поверхности при использовании ТГРА. Однако ацетат ТГРА приводит к засорению фильтра мельницы, что можно обнаружить по увеличению времени очистки фильтра и количества продувок в час. Напротив, ТГРА + HCl обеспечивает меньшее образование пыли во время размола и, следовательно, сокращение времени продувки фильтров. Через 2 дня прочность на сжатие является выше в присутствии ТГРА + HCl, потому что цемент измельчается более мелко, чем в присутствии ТГРА или ацетата ТГРА. Наконец, прочность на сжатие через 28 дней эквивалентна для всех адьювантов/добавок.

Описание	ТГРА дозировка (ppm)	Производительность мельницы (т/ч)	Удельная поверхность по Блейну (г/см ²)	Вынос 45 мкм (мас.%)	Время очистки (с/ч)	Количество продувок в час	Rc 2 дня (МПа)	Rc 28 дней (МПа)
Композиция 5, содержащая ТГРА	74	108	362	9,9	1114	13	32,6	59,0
Композиция 6, содержащая ТГРА+HCl	74*	106	370	8,5	1172	14	34,3	58,9
Композиция 6, содержащая ТГРА+HCl	74*	111	364	9,8	Не измерено	Не измерено	31,3	58,9
Композиция 7, содержащая ацетат ТГРА	79**	108	358	9,8	1552	18	33,3	60,5

* эквивалент 74 ppm TIPA + 15 ppm HCl.

** эквивалент 79 ppm TIPA + 38 ppm уксусной кислоты.

Этот пример наглядно демонстрирует тот факт, что в мельнице для размолва использование TIPA + HCl позволяет повысить эффективность измельчения цемента СЕМ I по сравнению с TIPA и ацетатом TIPA, при ограничении засорения фильтров и, следовательно, времени, требуемого для очистки последних. Использование TIPA + HCl вместо TIPA позволяет получить небольшое увеличение прочности на сжатие через 2 дня и сохранить прочность на сжатие через 28 дней.

Пример 6: Стабильность состава пеногасителя + % воздуха.

Известно, что триизопропаноламин увлекает воздух в строительные растворы и бетон, что может привести к снижению прочности на сжатие. Диэтанализопропаноламин (DEIPA) оказывает аналогичное TIPA действие на воздухововлечение. Точно так же адьюванты/добавки, содержащие протонированные амины TIPA + HCl или даже DEIPA + HCl, способствуют захвату воздуха в цементах. Поэтому представляет интерес сочетание TIPA + HCl и DEIPA + HCl с противовспенивающими агентами. Тем не менее противовспенивающие агенты по своей природе являются химическими веществами, которые плохо растворяются в воде, что затрудняет их использование в составе агентов размолва или активаторов. Они не растворяются в растворах, состоящих главным образом из воды.

Составы получали путем комбинирования TIPA + HCl и DEIPA + HCl с противовспенивающим агентом или пеногасителем типа этоксилированного жирного амина (ADMA® 10 AMINE и ADMA® 12 AMINE от ALBEMARLE) при различных уровнях дозировки. Полученные составы стабильны, этоксилированный жирный амин растворяется в растворах протонированных аминов согласно изобретению, имеющих pH менее, чем 7,5.

Затем измеряли воздух, вовлеченный в цемент типа СЕМ I с добавкой протонированного амина 120 ppm, при дозировке 6 или 7 ppm противовспенивающего агента. Добавление противовспенивающего агента позволяет снизить вовлечение воздуха, вызванное присутствием аминов, и вернуться к значению, эквивалентному контрольному значению для концентрации 6-7 ppm в цементе.

Описание	Дозировка амина (ppm)	Дозировка противовспенивающего агента (ppm)	Вовлеченный воздух (%)
Эталон	0	0	4,0
TIPA	120	0	5,1
DEIPA	120	0	5,1
TIPA+HCl	120*	0	4,8
TIPA+HCl с противовспенивающим агентом	120*	6	4,0
DEIPA+HCl	120**	0	5,1
DEIPA+HCl с противовспенивающим агентом	120**	7	3,9

* эквивалент 120 ppm TIPA + 23 ppm HCl. ** эквивалент 120 ppm DEIPA + 27 ppm HCl.

Следовательно, можно приготовить адьюванты/добавки, которые стабильны в растворе, на основе протонированного амина и противовспенивающего агента типа этоксилированного жирного амина. Добавление противовспенивающего агента с гидрохлоридом амина обеспечивает средства для значительного уменьшения вовлечения воздуха в раствор или бетон при использовании цемента.

Пример 7:

В вертикальную валковую мельницу с 3 сервоуправляемыми валками вводят 200 тонн в час цемента типа СЕМ II/BV 42,5 R, содержащего 24% золу-унос (добавленную на выходе из мельницы), для получения цемента с заданной конечной дисперсностью с распределением частиц по размерам, определяемым соответственно параметрами d50 (средний диаметр при 50%; выраженный в мкм), равный 12,5 и d90 (средний диаметр при 90%; выраженный в мкм), равный 31,0. При наличии активатора, содержащего TIPA (композиция 8), производительность мельницы (производительность в тоннах в час) устанавливается путем задания следующих параметров метода:

скорость сепаратора (в об/мин/оборот в минуту) для контроля тонкости цемента.

перепад давления в мельнице (в мбар), отражающий количество материала, присутствующего в мельнице, и, следовательно, эффективность помола.

вода, впрыскиваемая в мельницу для размолва (в м³/ч), чтобы контролировать стабильность мельницы для размолва и вибрации.

Использование адьюванта/смеси, содержащей TIPA. HCl (композиция 9) позволяет напрямую влиять на эффективность размолва за счет создания цемента с повышенной дисперсностью (снижение параметров d50 и d90) без влияния на параметры метода. Таким образом, формирование соли TIPA позволяет более эффективно уменьшить размер частиц цемента.

Описание	ТРА дозировка (ppm)	d50 (мкм)	d90 (мкм)	Производительность мельницы (т/ч)	Скорость сепаратора (об/мин)	Перепад давления в мельнице (мбар)	Впрыскиваемая вода (м ³ /ч)
Композиция 8, содержащая ТРА	100	12,5	31,0	200	1450	17,0	5,8
Композиция 9, содержащая ТРА+НСІ	100*	11,2	29,5	200	1450	16,5	5,8
Композиция 9, содержащая ТРА+НСІ	100	12,0	30,5	215	1350	17,2	4,9

* эквивалент 100 ppm ТРА + 19 ppm НСІ.

Этот пример наглядно демонстрирует тот факт, что в вертикальной мельнице использование ТРА в форме соли хлористоводородной кислоты вместо ТРА позволяет повысить эффективность размола, что приводит к снижению параметров d50 и d90.

Эта эффективность размола может также привести к увеличению производительности мельницы для размола (тонн в час) при одновременном регулировании параметров метода и поддержании вертикальной мельницы в оптимизированной рабочей зоне, чтобы обеспечить заданную тонкость цемента.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение соли неорганической кислоты триизопропаноламина (ТРА) для снижения текучести по меньшей мере одного гидравлического вяжущего в мельнице для размола.

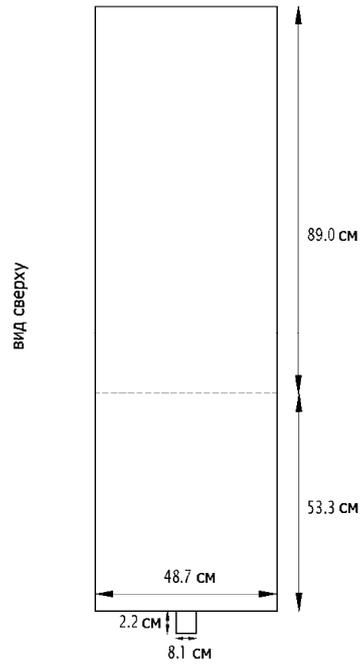
2. Применение по п.1, отличающееся тем, что соль триизопропаноламина представляет собой галогеноводородную соль или соль серной кислоты, фосфорной кислоты, фосфоновой кислоты или гидросульфата.

3. Применение по п.1, отличающееся тем, что соль триизопропаноламина представляет собой галогеноводородную соль или соль серной кислоты.

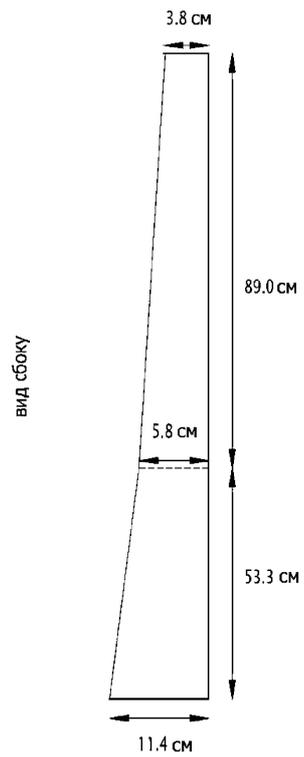
4. Применение по п.1, отличающееся тем, что соль триизопропаноламина представляет собой соль хлористоводородной кислоты.

5. Применение по любому из пп.1-4, отличающееся тем, что в дополнение к соли триизопропаноламина используют добавки, которые выбраны из алканоламинов, отличных от соли неорганической кислоты триизопропаноламина, соли, выбранные из хлорида натрия, хлорида кальция, тиоцианата натрия, тиоцианата кальция, нитрата натрия и нитрата кальция и их смеси; гликоли, глицерины, водоредуцирующие адьюванты/добавки и сильно водоредуцирующие адьюванты/добавки, предпочтительно выбранные из сульфированных солей нафталинформальдегидных поликонденсатов; сульфированных солей меламинаформальдегидных поликонденсатов; лигносульфонаты; глюконат натрия и глюкогептонат натрия; полиакрилаты; полиариловые эфиры (РАЕ); поликарбоновые кислоты, предпочтительно гребенчатые сополимеры поликарбоксилата, которые представляют собой разветвленные полимеры, основная цепь которых несет карбоксильные группы, а боковые цепи образованы из блоков простого полиэфира, предпочтительно полиэтиленоксида, в частности, поли[(мет)акриловая кислота - привитой - полиэтиленоксид]; продукты на основе полиалкоксилированных полифосфонатов; поверхностно-активные вещества, карбоновые кислоты, выбранные из уксусной, адипиновой, глюконовой, муравьиной, щавелевой, лимонной, малеиновой, молочной, винной, малоновой кислот, замедлители схватывания, предпочтительно на основе сахаров, патоки или барды, а также их смеси.

6. Применение по любому из пп.1-5, отличающееся тем, что одно или несколько противопенивающих соединений (пеногасителей) используют в комбинации с солью триизопропаноламина.



Фиг. 1



Фиг. 2