

# ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА НА ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Щелокова Л.С.

Стронин А.А.

БГТУ им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, БГТУ им. В.Г. Шухова)

e-mail: [Shelokova-Larisa@mail.ru](mailto:Shelokova-Larisa@mail.ru)

Резюме. Измельчение в промышленности строительных материалов является одной из наиболее важных и значимых операций по переработке сырьевых материалов. Под измельчением понимается – процесс разрушения частиц под действием внутренних напряжений, возникающих вследствие воздействия внешних механических сил. При этом происходит последовательное уменьшение размера частиц до заданных значений, обусловленных технологией производства. В соответствии с классификацией различают два вида процесса измельчения: дробление и помол.

Помол цемента является очень важной стадией производства цемента, так как активность цемента, скорость твердения и его прочность зависят от тонкости помола и его гранулометрического состава. В тонко измельченном цементе гранулы клинкера имеют большую удельную поверхность, что обуславливает высокую скорость гидратации цемента и быстрый набор прочности на раннем этапе.

С целью интенсификации помола за счет уменьшения налипания материала на мелющие тела, в работе проведено исследования ввода кварцевого песка при помоле портландцементного клинкера.

EFFECT OF SUPPLEMENTS quartz sand for grinding Portland cement clinker

Shchelokova LS

Stronin AA

BSTU. VG Shukhov (308012, city of Belgorod, ul. Kostyukova, 46, BSTU. Shukhov)

e-mail: [Shelokova-Larisa@mail.ru](mailto:Shelokova-Larisa@mail.ru)

Summary. Grinding in the building materials industry is one of the most important and significant operations for processing of raw materials. By grinding is meant - the process of destruction of the particles under the influence of internal stresses resulting from the impact of external mechanical forces. Thus there is a gradual reduction of particle size to a predetermined value due to manufacturing technology. In accordance with the classification of the two types of milling process: crushing and grinding.

Cement grinding is a very important step in the production of cement as cement activity, the rate of hardening and strength depend on the fineness and particle size distribution. The finely ground cement clinker granules have a high specific surface area, which leads to a high rate of cement hydration and fast curing at an early stage.

In order to intensify the grinding by reducing the buildup of material on the grinding media, the research carried out at the input of quartz sand grinding Portland cement clinker.

Keywords: Portland cement clinker, cement grinding, quartz sand, grinding aids.

Одной из ключевых проблем измельчения цемента в шаровой мельнице является агломерация материала, налипание его на мелющие тела и на бронефутеровку мельницы. Эти процессы усиливаются при увеличении удельной поверхности цемента. [1, 2].

При агломерации материала значительная часть потребляемой энергии мельницей тратится на разрушение агломератов, при очень тонком измельчении материала может наступить такой режим работы мельницы, при котором мельница работает только на разрушение образовавшихся агломератов. Это приводит к снижению производительности мельницы и к повышению температуры мельничного пространства.

Налипание материала на мелющие тела приводит к тому, что на их поверхности образуется подушка материала, которая амортизирует удары мелющих тел по частицам цемента, что приводит к снижению эффективности измельчения в шаровой мельнице. Это в свою очередь ведет к тем же последствиям что и агломерация материала.

На энергопотреблении шаровой мельницы сказывается также размалываемость клинкера. Зерна клинкера состоят из следующих фаз: алита, белита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита и клинкерного стекла. Причем алит и белит, в зернах клинкера присутствуют в виде кристаллов разных размеров, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит представлены очень мелкими кристаллами, заполняющими пространство между кристаллами алита и белита. Алит легче подвергается измельчению, чем белит, т.к. у него больше дефектность структуры, и он обладает меньшей прочностью, чем белит [1, 3].

Для уменьшения степени влияния указанных выше отрицательных явлений на помол цемента к нему добавляют интенсификаторы помола. Роль, которых заключается в нелокализованной адсорбции на поверхности частиц клинкера, создавая при этом мономолекулярный слой (рис. 1). Это в свою очередь приводит к снижению удельной поверхностной энергии частиц, уменьшению ДЭС, и как следствие к уменьшению когезионных и адгезионных взаимодействий.

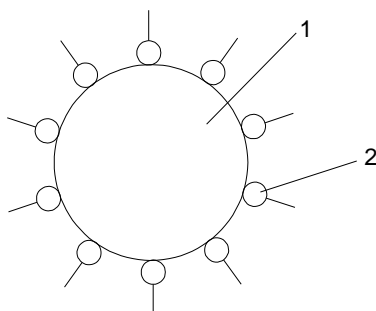


Рис. 1. Схема образования мономолекулярного слоя молекулами интенсификатора помола: 1 – твердая частица материала; 2 – адсорбированные на поверхности частицы молекулы интенсификатора помола

Адсорбированные на поверхности частиц материала молекулы ПАВ, в силу нелокализованной адсорбции, могут свободно перемещаться по поверхности и диффундировать в устья образовавшихся, в процессе измельчения цемента, микротрещин,

создавая в них давление двухмерного газа. В устье микротрещины двухмерный газ ослабляет силы когезионного взаимодействия между противоположными сторонами микротрещины, тем самым способствуя облегчению процесса измельчения цемента. Данное явление называется эффектом Ребиндера [4]. Все выше сказанное иллюстрирует рис. 2.

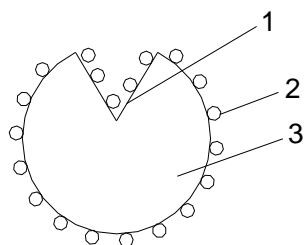


Рис. 2. Схема диффузии молекул интенсификатора помола к устью трещины: 1 – трещина на поверхности частицы материала; 2 – молекулы интенсификатора помола; 3 – частица материала

При проведении исследований цемент измельчался в лабораторной мельнице объемом 1 литр, масса загружаемого материала составляла 100 г. Перед подачей цемента в мельницу, клинкер подвергался измельчению до прохождения через сито №063. К клинкеру добавлялось 3% гипса при всех проводимых экспериментах. Измерение удельной поверхности осуществлялось методом воздухопроницаемости на приборе ПМЦ – 500.

Вначале проводилось исследование влияние добавки R700 на процесс измельчения цемента и определения ее оптимального количества. Оптимальным количеством добавки является 0,025% от массы измельчаемого материала. Время помола при этом составило 25 мин. При уменьшении или увеличении массовой доли добавки, наблюдается увеличение времени помола цемента, которое приближается к 40 мин. За это время измельчается цемент без интенсификаторов помола. Все сказанное выше поясняет рис. 3.

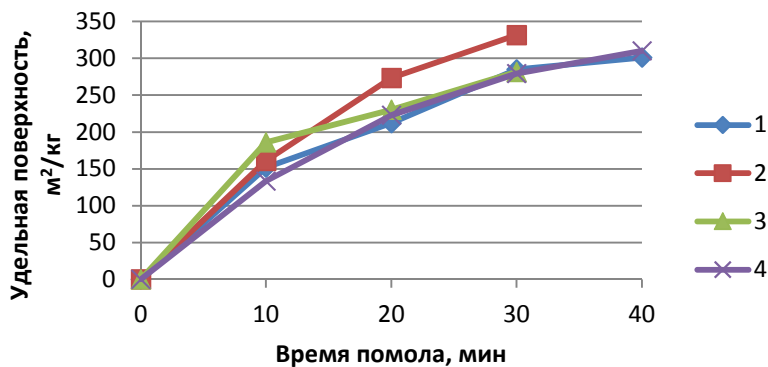


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности цемента от времени помола. Кривая 1 – зависимость удельной поверхности цемента от времени помола без использования добавки R700; 2 – то же с использованием добавки R700 в количестве 0,025%; 3 – то же с

использованием добавки R700 в количестве 0,05%; 4 – то же с использованием добавки R700 в количестве 0,1%

Сокращение времени помола цемента при добавлении к нему добавки R700 в количестве 0,025%, объясняется тем, что при данной массовой доли на поверхности частиц создается мономолекулярный адсорбционный слой из молекул ПАВ. При этом неполярной частью молекулы ПАВ обращены в сторону среды, что и приводит к взаимному отталкиванию частиц материала.

При уменьшении массовой доли ПАВ, молекулы последнего адсорбируются не на всех частицах клинкера, что приводит к неполному экранированию ДЭС. Это в свою очередь приводит к увеличению когезионных и адгезионных сил сцепления между частицами, что способствует агломерации и налипанию материала на мелющие тела. К тому же при такой малой массовой доли снижается и эффект Ребиндера.

Если увеличить массовую долю ПАВ, то на поверхности частиц образуется полимолекулярный адсорбционный слой, с обратной полярностью, т.е. в данном случае молекулы ПАВ обращены в сторону среды своими полярными группами (рис. 4). Это также приведет к ранее рассмотренным негативным последствиям.

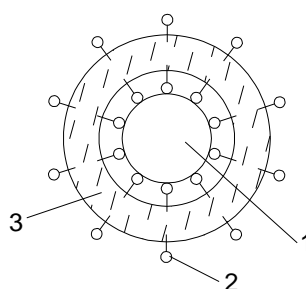


Рис. 4. Схема образования полимолекулярного слоя молекулами интенсификатора помола: 1 – твердая частица материала; 2 – молекулы интенсификатора помола; 3 – полимолекулярный слой интенсификатора помола

В ходе проведения лабораторных исследований было разработано предположение, что в качестве интенсификатора помола можно использовать кварцевый песок, т.к. он обладает высокой прочностью и абразивностью. К тому же в шаровой мельнице песок плохо размалывается и не подвержен процессу агломерации и налипанию на мелющие тела. Эти процессы будут наблюдаться только лишь при тонком измельчении песка. В данном случае роль кварцевого песка должна сводиться к истирающему воздействию на частицы клинкера.

К цементу добавлялся монофракционный Вольский песок, так как он на 98% состоит из кварца. Клинкер, перед подачей в лабораторную мельницу, подвергался измельчению и

последующему просеиванию через сито №063. Вольский песок на 92% состоит из частиц размером приблизительно около 0,5мм. Отсюда видно, что размер частиц песка меньше размера частиц клинкера.

Вначале кварцевый песок добавлялся в цемент в количестве 1% от массы загружаемого материала. При этом время помола цемента не сократилось. В одной системе координат построили зависимость удельной поверхности цемента без добавления песка и при добавлении к нему 1% песка, полученные графики представлены на рис. 5.

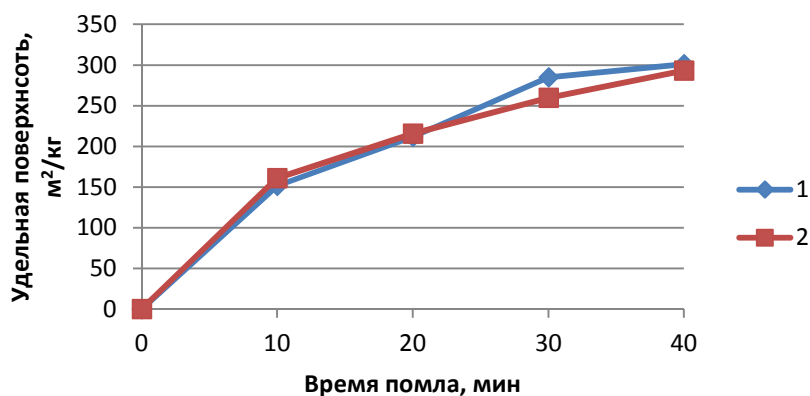


Рис. 5. Кривая 1 – зависимость удельной поверхности цемента от времени помола без использования добавки песка; кривая 2 – то же, при добавлении песка в количестве 1%

Из этих графиков видно, что песок не интенсифицирует процесс измельчения, а наоборот замедляет скорость роста удельной поверхности материала. Отрицательное влияние песка начинает проявляться, тогда, когда удельная поверхность цемента превышает 200 м<sup>2</sup>/кг. За 40 мин помола цемента с добавкой песка его удельная поверхность составила 293 м<sup>2</sup>/кг, в то время как для бездобавочного цемента за 40 мин удельная поверхность составила 301 м<sup>2</sup>/кг. Что примечательно так это, то, что на первой стадии измельчения песок не оказывает совершенно никакого воздействия на процесс измельчения цемента, т.е. он проявляет пассивность. Начиная со второго этапа песок, начинает тормозить процесс измельчения материала, а на третьем этапе это влияние усиливается.

В следующем опыте добавляли 4% кварцевого песка, затем также в одной системе координат построили зависимость удельной поверхности цемента без добавления песка и при добавлении к нему 4% песка, полученные графики представлены на рис. 6.

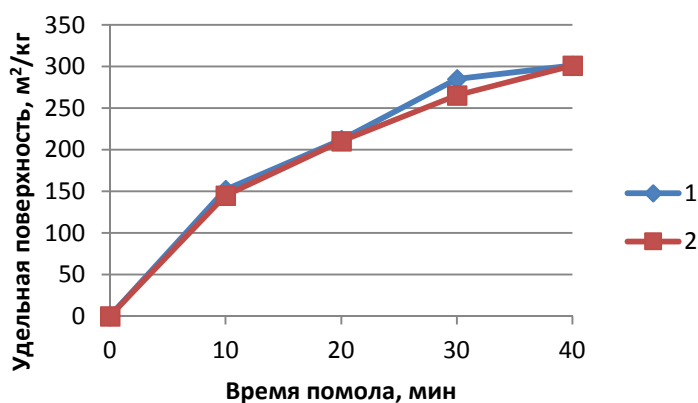


Рис. 6. Кривая 1 – зависимость удельной поверхности цемента от времени помола без использования добавки песка; кривая 2 – то же, при добавлении песка в количестве 4%

В данном случае песок также оказался неэффективным, время помола составило 40 мин, за это время  $S_{уд}$  достигла  $301 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Песок снова участвует в агломерации, на что указывает уменьшение скорости роста удельной поверхности цемента.

На рис. 7. представлены зависимости удельной поверхности цемента от времени помола при добавлении к нему кварцевого песка в количестве 1% и 4%. Из сравнения этих графиков между собой следует, что воздействие песка на помол цемента введенного в количестве 4%, аналогично действию песка введенного в количестве 1%.

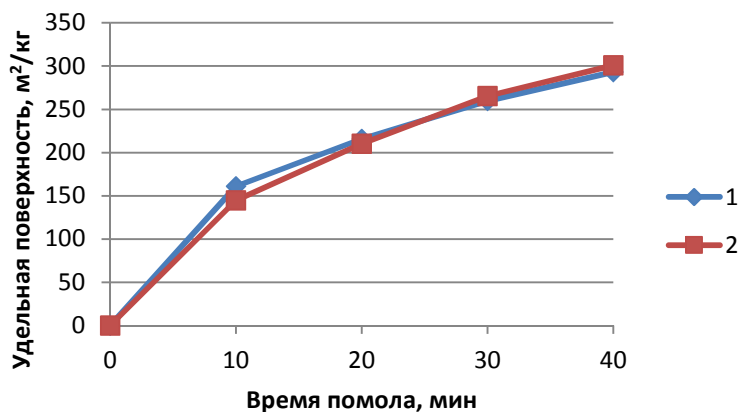


Рис. 7. Кривая 1 – зависимость удельной поверхности цемента от времени помола при добавлении к нему Вольского песка в количестве 1%; то же, при добавлении песка в количестве 4%

Причиной, вследствие которой происходит уменьшение скорости роста удельной поверхности цемента, является переизмельчение вводимого песка. Ранее уже было сказано о том, что частицы клинкера по размеру больше частиц песка, поэтому они и переизмельчаются. Таким образом, Вольский песок является интенсификатором процесса агломерации частиц измельчаемого материала.

Измельчение песка происходит вследствие воздействующего на него истирающего действия частиц цемента и непосредственно мелющих тел. В результате этого на

поверхности частиц песка образуется ДЭС, под влиянием которого наблюдается агломерация частиц материала с частицами песка.

Для устранения процесса переизмельчения, песок, в количестве 4% от массы загружаемого материала, вводили через десять минут после помола цемента, измельчаемого без добавок. В результате этого время помола составило 50 мин, а удельная поверхность достигла значения равного 300,23 м<sup>2</sup>/кг (рис. 8.).

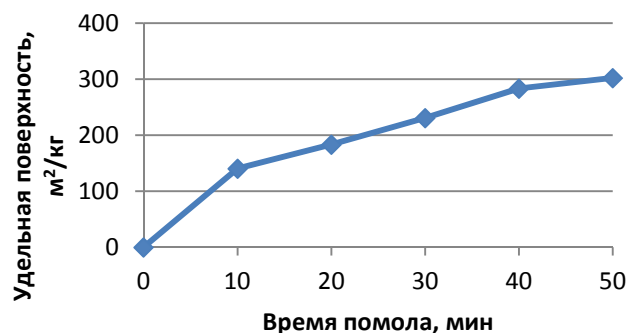


Рис. 8. Зависимость удельной поверхности цемента от времени помола при добавлении Вольского песка в количестве 4% через 10 мин измельчения

Из этого графика следует, что песок, введенный на второй стадии измельчения, также является своего рода «катализатором» процесса агломерации, причем его действие в этом случае гораздо сильнее, чем в предыдущем.

Это объясняется тем, что ко второй стадии измельчения цемента, на поверхностях его частиц уже возникли поверхностные заряды и размер частиц клинкера меньше размера частиц вводимого песка. Все это приводит к интенсивному адгезионному взаимодействию, в результате которого происходит интенсивная агломерация материала, но при этом уменьшается налипание материала на мелющие тела и внутреннюю поверхность лабораторной мельницы.

Необходимо было установить, кто первый в процессе измельчения измельчается клинкер или Вольский песок. С этой целью был проведен опыт, при котором в измельчаемый цемент вводилось 50% от массы загружаемого материала Вольского песка. На рис. 9 представлена зависимость удельной поверхности цемента от его времени помола. Время помола в этом случае составило 40 мин, а удельная поверхность цемента составила 311,27 м<sup>2</sup>/кг.

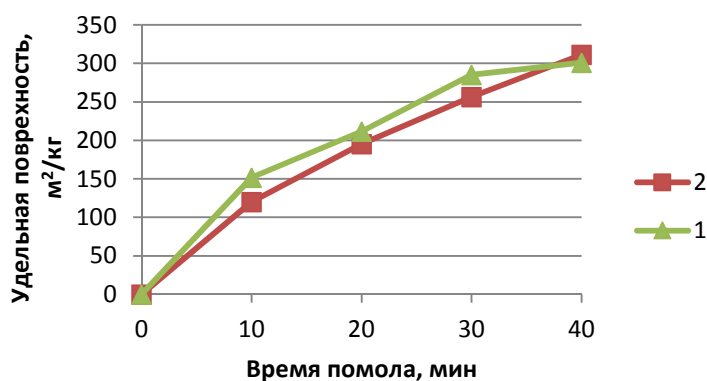


Рис. 9. Кривая 1 – зависимость поверхности цемента от его времени помола без добавления интенсификатора помола; кривая 2 – то же, при добавлении к цементу 50% песка

Из этого рисунка видно, что песок довольно интенсивно размалывается уже на первой стадии измельчения, поэтому в мельнице одновременно измельчается и песок и клинкер, оба эти процесса усиливают друг друга. Этим и объясняется небольшое отклонение кривой 2 от кривой 1.

В ходе проведения этого опыта было замечено, что налипание материала, в очень малых количествах, происходило приблизительно через 30 мин измельчения, в то время как при использовании в качестве интенсификаторов помола ПАВ или песка, вводимого в количестве до 5% (по масс.) – приблизительно через 20 мин.

Это можно объяснить следующим образом. При измельчении гранул клинкера, измельчаются силикаты кальция, входящие в структуру клинкера. При этом на поверхности белита и алита возникают положительные заряды. При измельчении же частиц песка, на их поверхностях образуются отрицательные заряды. Взаимодействие противоположно заряженных зарядов, находящихся на поверхностях частиц и приводит к их очень интенсивной агломерации. Образовавшиеся агломераты термодинамически устойчивы, т.к. в этом случае уменьшается удельная поверхность частиц материала.

Скорость процесса агломерации гораздо больше скорости процесса налипания материала на внутреннюю поверхность мельницы, т.к. только на поверхности частиц образовались первые поверхностные заряды, так сразу между частицами происходит взаимодействие, в результате, которого происходит их объединение. Выходит, что все частицы, подвергшиеся измельчению и которые могли бы налипнуть на внутреннюю поверхность мельницы, агломерируют друг с другом и в мельнице находятся частицы с малой поверхностной энергией, в результате чего процесс налипания затруднен. Этим также можно объяснить причину, по которой при введении песка на второй стадии измельчения наблюдается резкое снижение скорости роста удельной поверхности цемента.



Раз Вольский песок использовался в качестве интенсификатора помола, то его влияние на процесс помола цемента можно сравнить с влиянием добавки R700. Ранее было установлено оптимальное количество этой добавки, которое составило 0,025%, при этом время помола составило 25 мин. В одной системе координат построили зависимости удельной поверхности цемента от времени помола при использовании добавок R700 (в количестве 0,25%) и Вольского песка (в количестве 1% и 4%). Это представлено на рис. 10 и 11.

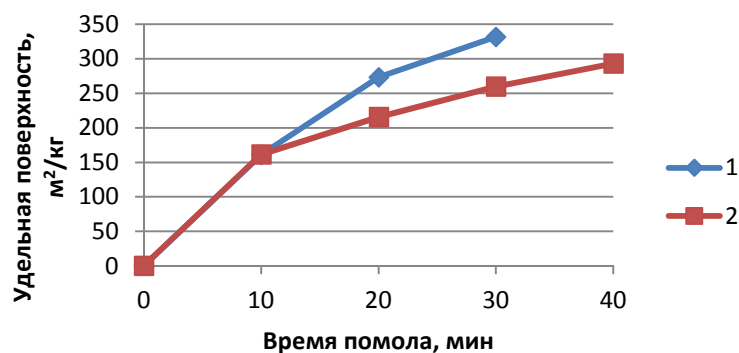


Рис. 10. Кривая 1 – зависимость удельной поверхности цемента от времени помола при добавлении к нему добавки R700 в количестве 0,025%; кривая 2 – тоже, при добавлении Вольского песка в количестве 1%

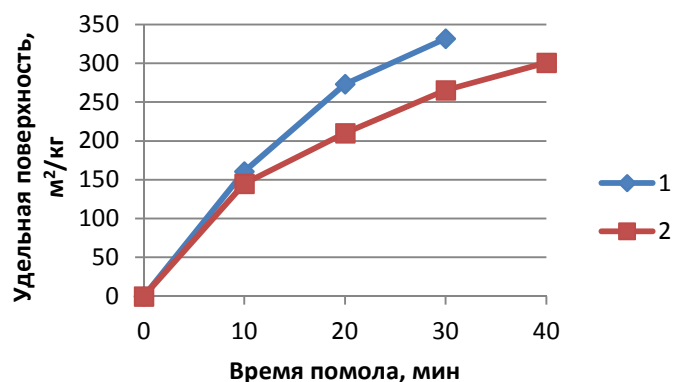


Рис. 11. Кривая 1 – зависимость удельной поверхности цемента от времени помола при добавлении к нему добавки R700 в количестве 0,025%; кривая 2 – тоже, при добавлении Вольского песка в количестве 4%

Из этих графиков видно, что действие песка на первой стадии измельчения аналогично действию добавки R700, введенной в оптимальном количестве. Это можно трактовать, как малоэффективность ПАВ на первой стадии измельчения, ведь здесь частицы материала разрушаются по дефектам структуры, поэтому на этой стадии необходимо меньше энергии, чем на всех последующих. Роль ПАВ сводится лишь к осуществлению эффекта Ребиндера, и некоторой экранизации возникших поверхностных

зарядов. На последующих стадиях добавка R700 гораздо эффективнее добавки Вольского песка.

После проведенных исследований можно сделать следующий вывод. Использование песка в качестве интенсификатора помола невозможно, т.к. он, измельчаясь, является «катализатором» процесса агломерации частиц цемента, тем самым снижая скорость роста удельной поверхности материала, что приводит к увеличению энергопотребления мельницей и в некоторых случаях приводит к увеличению времени помола цемента.

Но при использовании песка в качестве интенсификатора помола есть и положительная сторона, это смещение процесса налипания материала на мелющие тела и внутреннюю поверхность мельницы ближе к третьей стадии измельчения. Это смещение имело место при соотношении песка к цементу приблизительно 1 : 1, при этом наблюдалась очень малая степень налипания цемента на мелющие тела и на внутреннюю поверхность мельницы.

Исходя из всего выше сказанного, в качестве интенсификаторов помола цемента необходимо использовать ПАВ, вводимых в оптимальных количествах, установленных эмпирическим путем. Недостатком ПАВ является их малая эффективность на первой стадии измельчения цемента, а также сложность дозирования и подачи их в шаровую мельницу.

#### **Список использованной литературы**

1. Бутт Ю. М., Сычев М. М. Химическая технология вяжущих материалов / под ред. Тимашева В. В. – М.: «Высшая школа», 1980. – 472 с.
2. Карибаев К. К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов / Алма – Ата: «Наука», 1980. – 336 с.
3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов / Фролов Ю. Г. – Изд-во Альянс, 2009 – 464 с.
4. Черкасов Р. А., Шахова Л. Д. Интенсификация процесса измельчения клинкера с применением интенсификаторов помола / Черкасов Р. А., Шахова Л. Д. // Вестник Белгородского Государственного Технологического Университета им. В. Г. Шухова. – 2014. - №4. – С. 148 – 152.