

Шахова Л. Д., д-р техн. наук, проф.,

Черкасов Р. А., аспирант, м.н.с.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ КЛИНКЕРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНТЕНСИФИКАТОРОВ ПОМОЛА

roman.r35942@yandex.ru

В работе предлагаются оригинальные методики оценки эффективности действия интенсификаторов помола на процесс измельчения и качественные характеристики цемента. Излагаются результаты влияния интенсификаторов помола на размолоспособность клинкеров различного минералогического состава. Показано, что интенсификаторы с модифицирующими добавками позволяют не только влиять на процесс помола, но и на процесс гидратации и прочностные характеристики. Зная положительные и отрицательные стороны каждого составляющего компонента, можно проводить подбор композиции интенсификаторов с учетом минералогического состава клинкера. Присутствие модифицирующего компонента позволяет не только оказывать интенсифицирующее воздействие в процессе помола, но и повышать как раннюю, так и позднюю прочность за счет формирования более плотной и однородной структуры цементного камня.

Ключевые слова: интенсификаторы помола, процесс измельчения клинкера, модифицирующие добавки, скорость гидратации цемента.

Введение

Относительно недавно появилось новое поколение добавок для улучшения качественных характеристик цемента [1]. Это направление подразумевает использование различных модифицирующих компонентов, способных на наноуровне изменять структурно-морфологические, размерно-геометрические и энергетические характеристики цементных составов.

Совокупностью известных экспериментальных данных по влиянию органических соединений на процесс помола клинкера, подтверждено [1-3], что соединения, относящиеся к разным классам, неоднозначно влияют на процесс интенсификации, агломерации и изменению гранулометрического состава. Выявить общую зависимость влияния отдельных соединений, входящих в различные классы, на интенсификацию помола не представляется возможным, так как размолоспособность цемента зависит от химико-минералогического состава клинкера, макро- и микроструктуры клинкерных минералов и минеральных добавок [4-5].

Цель исследования

Выявить влияние различных составов интенсификаторов помола на процесс измельчения и прочностные характеристики цементов на основе клинкера различного минералогического состава.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

- изучить процесс помола клинкера различного минералогического состава с использованием различных интенсификаторов помола;
- изучить влияние модифицирующей добавки в составе интенсификаторов помола на

процесс измельчения и скорость гидратации цементов;

- выявить синергетический эффект действия интенсификаторов помола на клинкерах различного минералогического состава;

- исследовать возможность получения новых наиболее эффективных интенсификаторов помола для клинкера определённого минералогического состава.

Исследование процесса помола клинкера

Исследования проводили на клинкере, отличающемся по минералогическому составу, в первую очередь, по содержанию C_3A (табл. 1). Данные клинкера были отобраны на двух предприятиях мокрого способа с вращающихся печей одного типа размера. Для производства клинкера L-1 в качестве карбонатного компонента сырьевой смеси используются мел, для L-2 известняк.

Таблица 1

Минералогический состав клинкера

Индекс клинкера	Содержание минералов, мас.%				КН	Модули	
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF		n	p
L-1	62,3	16,7	9,6	11,40	0,9	2,17	1,34
L-2	63,3	12,6	3,1	19,3	0,93	1,92	0,86

При соблюдении равных условий помола можно оценить сопротивляемость материала размолу по отношению полученной удельной поверхности порошков эталонного и исследуемого материалов, что аналогично так называемому относительному лабораторному коэффициенту размолоспособности, используемому для характеристики размолоспособности углей (ГОСТ 15489.1-93):

$$K_{ло} = \frac{S_{этл}}{S_{нат}}, \quad (1)$$

Здесь $S_{\text{этaл}}$ – удельная поверхность эталонного порошка, $\text{м}^2/\text{кг}$; $S_{\text{мaт}}$ – удельная поверхность исследуемого материала. За эталонный материал принимали клинкер, размолотый без интенсификатора.

Действие модифицирующей добавки в составе интенсификатора оценивали по физико-механической прочности стандартных цементных образцов. Так как прочность цементов сильно зависит в первую очередь от минералогического состава и удельной поверхности, то за эталон принимали прочность контрольного бездобавочного состава и по отношению к нему оценивали модифицирующее действие добавки. По аналогии с коэффициентом размолоспособности мы назвали его коэффициент модифицирования:

$$K_{\text{мод}} = \frac{R_{\text{конт}}}{R_{\text{мод}}}, \quad (2)$$

Здесь $R_{\text{конт}}$ – значение прочности контрольного (бездобавочного) образца, МПа; $R_{\text{мод}}$ – прочность образца с интенсификатором (модификатором).

В ходе исследовательской работы были выявлен ряд комбинаций компонентов, обладающих синергетическим (взаимно усиливающим) интенсифицирующим и модифицирующим эффектом. В состав некоторых композиций входило от 2 до 5 компонентов, относящихся к разным классам неорганических соединений. В качестве сравнения были исследованы интенсификаторы других фирм: EZ00, ТЭА, Зика и HEA299.

Для наглядности полученные результаты представлены в графическом виде зависимости коэффициентов размолоспособности и модифицирования от состава интенсификатора (рис. 1). Результаты показали, что прочность контрольных составов отличается: цементный камень на клинкере с минимальным содержанием C_3A (L-2) характеризуется пониженной прочностью в 2-х суточном возрасте, тогда как в 28-ми суточном возрасте прочность контрольных составов сравнима.

Как видно по рис. 1 исследуемые составы добавок неоднозначно влияют на процесс помола и твердения. Так, наибольшее интенсифицирующее действие при помоле на клинкере L-1 оказали составы АИ5, АИ13-50 и АИ10. Триэтаноламин (далее ТЭА) повысил удельную поверхность цемента на 3%. Модифицирующее

действие оказали составы АИ8, АИ12-2/1.1 и АИ12-2/1.5. В зависимости от типа модифицирующей добавки ранняя прочность некоторых образцов увеличивалась на 5-10%. В присутствии ТЭА значения коэффициентов интенсификации помола и модифицирования был одинаков, что подтверждает данные других исследователей. Некоторое модифицирующее воздействие на прочность оказывали добавки EZ00, Зика и HEA299.

На клинкере L-2 интенсифицирующее воздействие на процесс помола отмечается на составах АИ13-20, АИ13-50, АИ5 и АИ11-1. Повышение ранней прочности на 15-20% показывают составы АИ13-40, АИ4 и АИ8. Применение добавок АИ13-20 и АИ13-40 сказалось отрицательно на набор ранней прочности, хотя конечная прочность была сравнима с прочностью контрольного состава. В присутствии ТЭА прочность также была выше на 5-10%, а коэффициент размолоспособности был сравним с коэффициентом модифицирования. Из предлагаемых на рынке добавок модифицирующее воздействие на прочность на основе цемента L-2 оказывают составы EZ00 и Зика. Среди исследуемых добавок наилучшие результаты для двух цементов были получены на интенсификаторе АИ8.

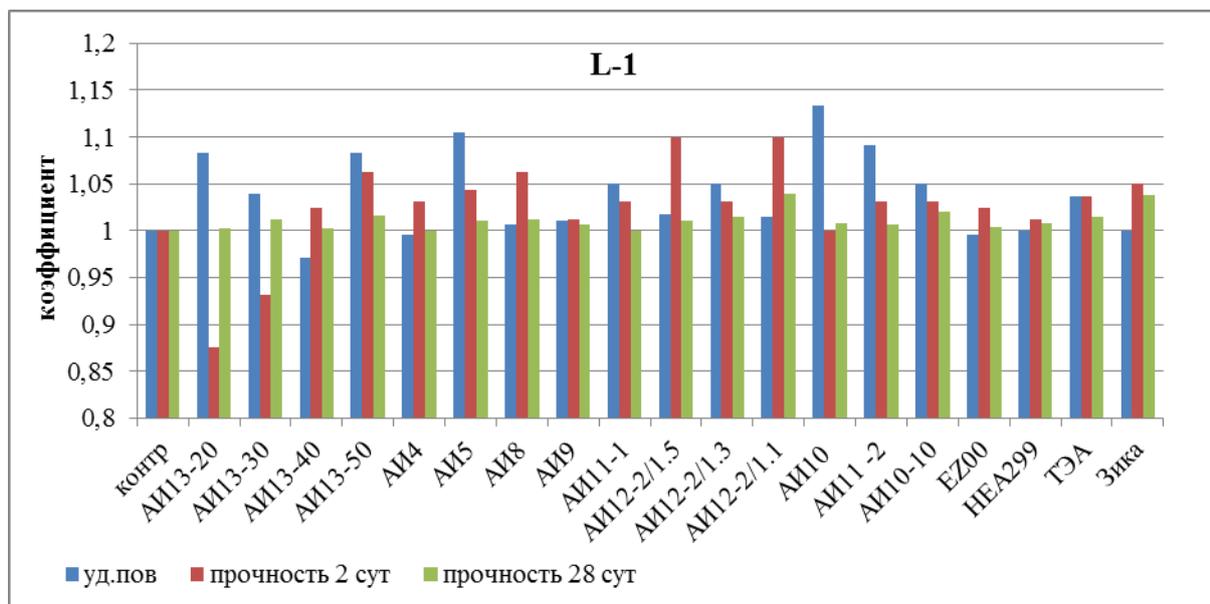
Процесс гидратации и твердения цемента на основе клинкера L-1 в присутствии добавки АИ8 изучали с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation с встроенной системой дифракции и сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU, включающий энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) X-MAX 50 Oxford Instruments NanoAnalysis для электронно-зондового микроанализа.

В состав образцов входят следующие фазы: портландит ($d/n=4.941, 2.633, 1.933 \text{ \AA}$); эттрингит ($d/n=9.88, 5.60, 4.96 \text{ \AA}$); C-S-H (I) ($d/n=2.8, 1.83 \text{ \AA}$); C-S-H (II) ($d/n=3.055, 2.85, 2.8 \text{ \AA}$); реликты исходных клинкерных фаз $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ($d/n=2.77, 2.609, 2.184 \text{ \AA}$) и C_3S ($d/n=3.034, 2.776, 2.608 \text{ \AA}$). При вводе интенсификатора в цементном камне отмечается снижение интенсивности аналитических отражений портландита, по которому оценивали относительную скорость процесса гидратации (табл. 2).

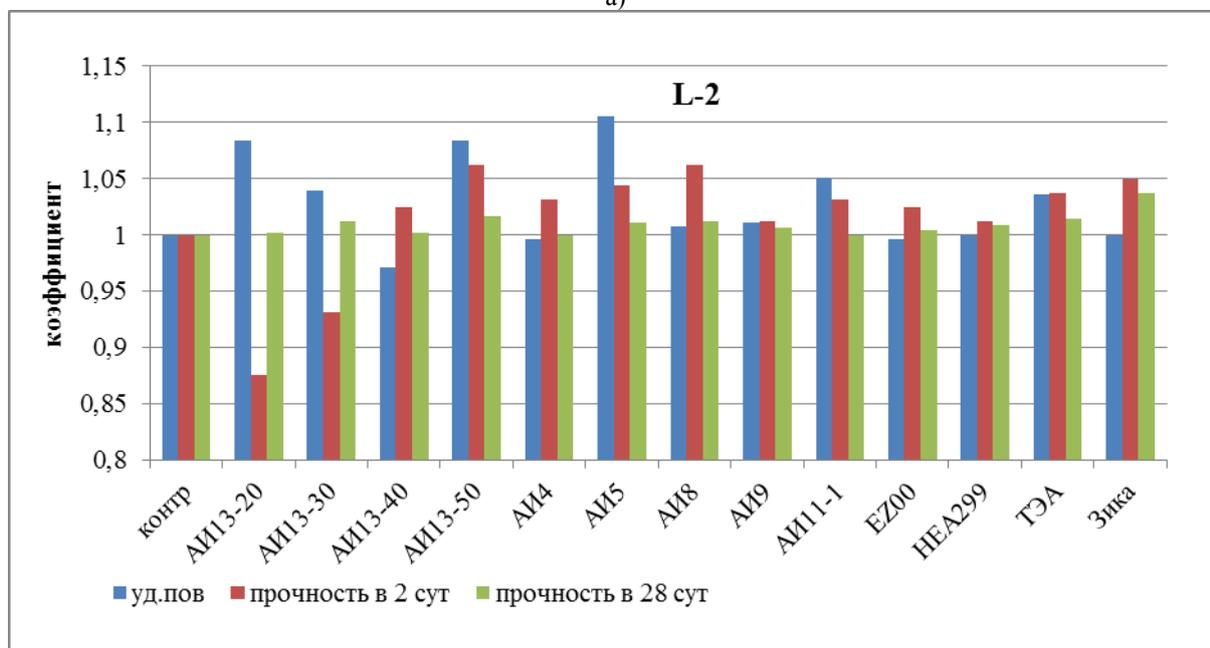
Таблица 2

Степень гидратации цементов

Индекс состава	Относительная интенсивность отражения 4.941 \AA Ca(OH) ₂ в возрасте, сут		
	2	7	28
контр	41	45	51
С добавкой АИ8	43	56	70



а)



б)

Рис. 1. Влияние интенсификаторов помола на прочность и размоловоспособность цементов на основе клинкеров: а) L-1; б) L-2

Как видно по результатам, скорость гидратации цемента L-1 в 2-х суточном возрасте возрастает незначительно, но прочность образцов при этом выше, чем у контрольного состава на 10%. В поздние сроки скорость гидратации возрастает существенно, но прочность образцов с добавками не превышала прочность контрольного состава.

Для объяснения таких различий в прочностных характеристиках образцов была исследована микроструктура цементного камня в разные сроки твердения с помощью электронного микроскопа (рис. 2). Ниже представлены отдельные отличия немодифицированного це-

ментного камня от камня, модифицированного добавкой АИ8.

Камень на бездобавочном цементе в 2-х суточном возрасте представлен тонковолокнистым строением продуктов гидратации на поверхности исходных материнских кристаллов и микророзародышами новых фаз. На раннем этапе гидратации волокнистое строение имеют кристаллы эттрингита, вокруг которого формируется гидросиликатный гель. К 7-ми суткам наблюдается сращивание отдельных кристаллов и формирование структурированной сетки. В 28-ми суточном возрасте продукты гидратации представлены как отдельными пластинчатыми кристалла-

ми, так и сросшимися в кристаллиты образованиями с высокой микропористостью.

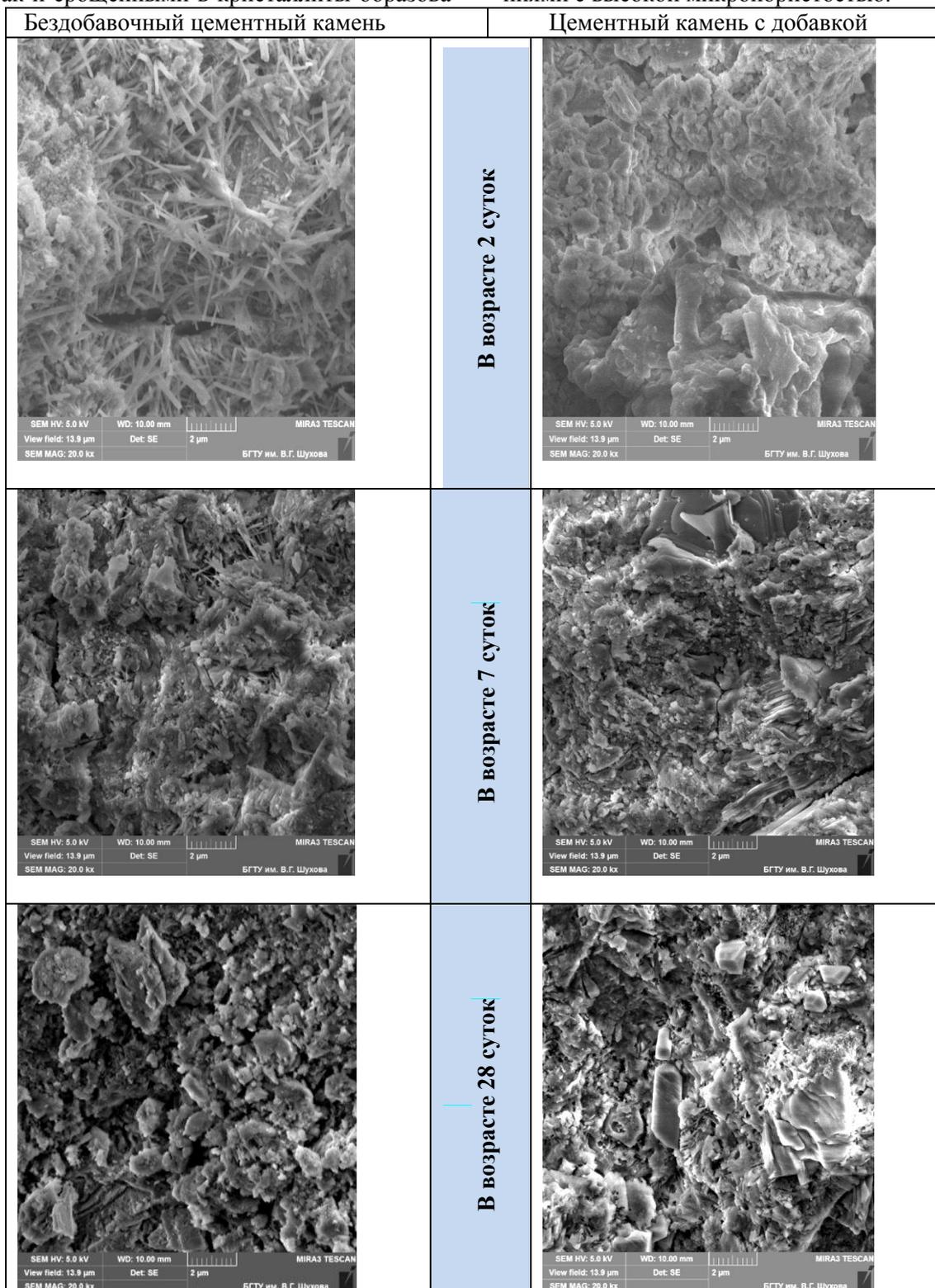


Рис. 2. Характерные снимки поверхности скола образцов цементного камня в разные сроки твердения бездобавочного и в присутствии модифицирующей добавки

Для цементного камня с интенсификатором помола уже в начальные сроки твердения отмечается повышенное количество новообразований в виде гелеобразных продуктов, пророщенных пластинчатыми кристаллами портландита и возможно моносulfоалюмината кальция. С

возрастом продуктов гидратации становится больше, но они не имеют четкой кристаллизации и представлены «оплавленными» новообразованиями довольно плотной структуры. Структура цементного камня с добавками за счет тесного переслоения части кристаллов этtringита,

портландита малых размеров с гелеобразными плотными гидросиликатными фазами отличается более однородным строением, что положительно влияет на прочность особенно в ранние сроки твердения.

В первоначальный период присутствие некоторых анионоактивных ПАВ способствует увеличению количества переходящих в раствор ионов Ca^{+2} , Al^{+3} и SO_4^{-2} . Такое пересыщение воды затворения определяет высокую скорость гидратации клинкерных минералов и сокращает период структурообразования, уменьшается растворимость этtringита, что соответственно увеличивает долю его в кристаллической фазе. С другой стороны присутствие катионоактивных ПАВ приводит к накоплению избыточного количества ионов OH^- , являющихся активаторами жидкой фазы, т.е. ускорителям гидратации.

Выводы

Как видно, различные составляющие добавок влияют не только на процесс измельчения клинкера, но и на прочностные характеристики. Модифицирующие составляющие добавки позволяют повышать первоначальную прочность на 20-25%. Следовательно, наше предположение о влиянии состава добавки на процесс помола и скорости набора прочности в первую очередь определяется минералогическим составом было подтверждено полученными результатами.

Процесс гидратации в присутствии комплексных добавок можно представить следующим образом. В многочисленных работах по влиянию ПАВ на процессы гидратации доказано, что в присутствии малых количеств ПАВ изменяется степень пересыщения за счет различного влияния на процесс растворения исходной и возникновения новой фазы. Изменения

состава жидкой фазы в системе «цемент-воды» определяют в дальнейшем темпы и механизм гидратации многокомпонентного вяжущего.

Таким образом, зная положительные и отрицательные стороны каждого составляющего компонента, можно проводить подбор композиции интенсификаторов с синергетическим эффектом с учетом минералогического состава клинкера. Присутствие модифицирующего компонента позволяет не только оказывать интенсифицирующее воздействие в процессе помола, но и повышать как раннюю, так и позднюю прочность за счет формирования более плотной и однородной структуры цементного камня.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шевченко А. Ф., Салей А. А., Сигунов А. А., Пескова Н. П. Пути интенсификации процесса помола цемента // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №5. – С. 129-137.
2. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1972. – 212 с.
3. Самнер, М. Оптимизация затрат при использовании технологических добавок // Цемент и его применение. – 2008. – №1. – С. 155-159.
4. Лугинина И. Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: В 2 ч. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2004. – Ч. II. – 199 с.
5. Крыхтин Г. С., Кузнецов Л. Н. Интенсификация работы мельниц. Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. – 240 с.