

УДК 666.94

КЛАССИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПРИ ПОМОЛЕ ЦЕМЕНТА

Шахова Л.Д., Черкасов Р.А., Березина Н.М., Манелюк Д.Б.

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, e-mail: ld6034015@yandex.ru*

Одна из актуальнейших технологических проблем цементной промышленности – это повышение тонины помола различных типов цементов, создание надежного и многофункционального помольного оборудования, уменьшение удельных затрат энергии при сверхтонком и нанопомоле. Цель работы заключалась в разработке классификации технологических добавок при помолу цемента, а также прогнозировании их свойств и разработке новых эффективных составов. В качестве основы реализации классификации технологических добавок был выбран алгоритм на основе разделяющих функций. При реализации алгоритма деления использовали сведения из технической и патентной литературы, позволяющие выявить классификационные признаки и распределить все применяемые или заявляемые в патентах составы в стройной иерархической системе. Таким образом, предложенная классификация позволяет сформулировать принципы разработки новых технологических добавок полифункционального действия, сочетающих в себе интенсификаторы и модификаторы цемента и обладающие синергетическим эффектом.

Ключевые слова: технологические добавки, ПАВ, амины, гликоли, интенсификаторы и модификаторы, помол цемента

CLASSIFICATION OF TECHNOLOGICAL ADDITIVES IN CEMENT GRINDING

Shakhova L.D., Cherkasov R.A., Berezina N.M., Manelyuk D.B.

Belgorodsky State Technological University. Shukhov, Belgorod, e-mail: ld6034015@yandex.ru

One of the most pressing technological problems of the cement industry – is to increase the fineness of grinding of different cement types, creating reliable and multi-functional milling equipment, reducing unit costs of energy at hyperfine and nano grinding. The purpose was to develop classification of technological additives at cement grinding, as well as forecasting of their properties and development new effective compounds. As a base realization classification technological additives, selected algorithm based on dividing functions. At realization division algorithm used information from technical and patent literature that help identify classification features and distribute all applicable or claimed in the patents compositions in slender hierarchical system. Thus the proposed classification, allows formulating principles for developing new technological additives of multifunctional action combining intensifiers and modifiers of cement and has a synergistic effect.

Keywords: technological additives, surfactants, amines, glycols, intensifiers and modifiers, grinding of cement

Цементная промышленность характеризуется значительной потребностью в электроэнергии около 110 кВт·ч на тонну цемента [1], причем 40% из них потребляется на процесс помола цемента [2].

Известно, что при длительном помоле для получения тонкомолотых цементов удельная поверхность повышается до определенного момента, после чего за счет агломерации частиц, налипания их на поверхность мелющих шаров и бронефутеровки мельницы она начинает снижаться [3].

Шаровые мельницы все еще составляют 60% парка всех мельниц на цементных заводах [4]. К числу факторов, за счет изменения которых можно сократить расход электроэнергии при заданных конструктивно-технологических характеристиках мельничных агрегатов, следует отнести применение технологических добавок химических веществ различной природы. Использование добавок позволяет при заданных параметрах производительности

мельницы повысить тонину помола и прочность, как в начальные, так и поздние сроки твердения, или при неизменных характеристиках цемента повысить производительность мельницы на 10–20% и тем самым снизить удельные энергозатраты на помол.

Механизм действия интенсификаторов помола основан на адсорбции молекул ПАВ на поверхности цементных частиц, что позволяет:

- снять электростатические заряды с поверхности частиц, что предотвращает агрегирование мелких частиц (coating), устраняет проблему налипания материала на шары и бронефутеровку мельниц;

- понизить твердость измельчаемых продуктов (эффект П.А. Ребиндера), тем самым снизить энергозатраты на помол;

- изменить коэффициент сцепления (трения) между мелющими телами, бронефутеровкой и материалом, тем самым повысить силу удара и истирающего воздействия;

• повысить скорость продвижения материала по мельнице и циркуляцию в поперечном сечении.

Технико-технологическая эффективность применения интенсификаторов помола:

– повышение производительности помольных агрегатов при заданной тонкости помола, что позволяет снизить удельные энергозатраты на помол на 2–10 кВт·ч/т цемента, затраты на обслуживание процесса помола;

– повышение гарантированной прочности при повышении тонкости помола при заданной производительности мельницы;

– изменение гранулометрического состава цемента, что может способствовать изменению таких свойств как водоотделение, сроки схватывания, ускорение набора ранней прочности;

– повышение эффективности работы сепараторов в замкнутом цикле из-за снижения доли агрегированных частиц;

– повышение текучести цемента. Особенно этот показатель важен при транспортировке цемента по аэрожелобам, выгрузке цемента из силосов;

– повышение насыпной плотности цемента на 10–12%, что позволяет увеличить запас емкостей для хранения цемента.

Постановка задачи разработки классификации была обоснована необходимостью выявления и обоснования признаков, характеризующих группы технологических добавок при помоле цемента, с целью прогнозирования их свойств и разработки новых эффективных составов.

В научной литературе выдвинуто две версии механизма действия интенсификаторов помола:

1) эффект Ребиндера – снижение прочности измельчаемых материалов;

2) снятие электростатических зарядов с поверхности измельчаемых частиц, которые образуются в результате разрыва валентных связей кристаллических клинкерных минералов, трибоэлектризации и пр.

В качестве основы реализации классификации технологических добавок был выбран алгоритм на основе разделяющих функций (рис. 1). При реализации алгоритма деления использовали сведения из технической и патентной литературы, позволяющие выявить классификационные признаки и распределить все применяемые или заявляемые в патентах составы в стройной иерархической системе.



Рис. 1. Классификация технологических добавок при помоле

По функциональному назначению. Технологические добавки разделены на монофункциональные и полифункциональные. К монофункциональным отнесены интенсификаторы помола, которые способствуют повышению производительности мельниц при заданных характеристиках цемента или при той же производительности мельниц повышающих тонкость помола цемента и тем самым его прочность. Полифункциональные добавки одновременно способны повысить эффективность процесса помола и повлиять на физико-механические свойства цемента. В состав полифункциональных добавок входят интенсификаторы помола (*grinding aids*) и добавки, которые способны улучшить строительно-эксплуатационные свойства цемента.

Интенсификаторы помола. По происхождению интенсифицирующие добавки разделены на продукты химического синтеза и отходы промышленности.

По составу продукты химического синтеза разделены на две группы: однокомпонентные и многокомпонентные.

По классам химических соединений большинство органических соединений, предлагаемых в качестве интенсификаторов помола, относятся к аминам и гликолям.

Амины принадлежат к производным аммиака, в котором атомы водорода замещены углеводородными остатками [5].

В аминах у атома азота имеется неподеленная электронная пара, которая определяет дипольный момент связи C–N (~1,5·10⁻³⁰ Кл·м или 0,45 D, где D (дебай) – единица дипольного момента, равная 3,34·10⁻³⁰ Кл·м). Электропроводные свойства аминов характеризуются энергиями ионизации (ЭИ), равными для: C₂H₅NH₂ – 8,9; (C₂H₅)₂NH – 8,0; (C₂H₅)₃NH – 7,5 эВ.

Амины легко реагируют с ионами различных металлов с образованием донорно-акцепторных комплексов, в которых амины выступают в качестве донора (лиганда с двумя электронами):



Гликоли относятся к группе гидроксилпроизводных углеводородов со связью C(sp³)-OH-алканов, насыщенных одноатомных спиртов с двумя гидроксильными группами –ОН. Алканы являются полярными соединениями. Они содержат в молекуле две полярные связи: C^{δ+}–O^{δ-} и O^{δ-}–H^{δ+}. Диполи связей C–O и O–H направлены в сторону атома кислорода. Суммарный диполь-

ный момент составляет 5,3–6,0·10⁻³⁰ Кл·м или 1,6–1,8 D. Неподеленные электронные пары придают алканам слабые электродонорные свойства, которые характеризуются энергией ионизации (ЭИ), эВ [5].

Дипольный момент ЭИ

	·10 ⁻³⁰ Кл·м	D
C ^{δ+} –O ^{δ-}	3,01	0,9
O ^{δ-} –H ^{δ+}	5,01	1,5

Дипольные моменты связей показывают, что полярность связи O–H значительно выше, чем связи C–O.

Краткая характеристика широко применяемых органических соединений в качестве интенсификаторов помола приведена в таблице.

Как видно, поляризуемость соединений прямо пропорциональна молекулярной массе. Для ТЕА и ТРА эти значения максимальные и составляют 15,13 и 20,59 соответственно, вероятно, поэтому эти соединения дают максимально возможный эффект при помоле.

Модификаторы цемента. К модификаторам цемента отнесены полимолекулярные ПАВ и соли [6].

По международной классификации, принятой на III Международном конгрессе по ПАВ и утвержденной Международной организацией по стандартизации (ISO) в 1960, к ПАВ отнесены органические соединения, содержащие в молекуле одну или несколько полярных групп и диссоциирующие в водном растворе с образованием длинноцепочечных анионов, определяющих их поверхностную активность [7].

Характеристикой соотношения полярной и неполярной частей молекулы ПАВ служит так называемый гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Групповые числа гидрофильных (полярных) групп положительны (теплота выделяется), а гидрофобных (липофильных) – отрицательны (теплота поглощается).

К ПАВ с группой SO³⁻ относятся широко распространенные вещества лигносульфонаты (рис. 2) и полиметилсульфонаты натрия (суперпластификатор СП-3) (рис. 3).

К ПАВ с группой COO⁻ относят пластификаторы 4-го поколения – поликарбоксилаты. Поликарбоксилаты классифицируются как гребнеобразные полимеры (рис. 3). Само название многое говорит о структуре этих молекул, которые состоят из основной цепи с подвесными боковыми цепями, напоминающими зубья расчески.

Некоторые свойства химических соединений

Название соединения	Международная аббревиатура	Формула	Молекулярная масса, угл. ед.	Объем одной молекулы, $\cdot 10^{-29} \text{ м}^3$	Поляризация, $\cdot 10^{-24} \text{ см}^3$
Амины					
Триэтаноламин	TEA	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	149,18	$21,14 \pm 3$	$15,13 \pm 0,5$
Триизопропаноламин	TIPA	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3$	191,26	$29,55 \pm 3$	$20,59 \pm 0,5$
Аминоацетатная соль	AAS	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_3$	150,19	$22,47 \pm 3$	$16,52 \pm 0,5$
Гликоли					
Этиленгликоль	EG	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,06	$9,38 \pm 3$	$5,07 \pm 0,5$
Диэтиленгликоль	DEG	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	106,12	$15,9 \pm 3$	$10,06 \pm 0,5$
Триэтиленгликоль	TEG	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$	150,17	$22,47 \pm 3$	$14,43 \pm 0,5$
Изопропиленгликоль	PG	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	76,09	$12,19 \pm 3$	$7,52 \pm 0,5$
Диизопропиленгликоль	DPG	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	134,17	$21,54 \pm 3$	$13,70 \pm 0,5$
Триизопропиленгликоль	TPG	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	192,25	$30,88 \pm 3$	$19,89 \pm 0,5$
Глицерин	GLY	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09	$15,29 \pm 3$	$8,13 \pm 0,5$

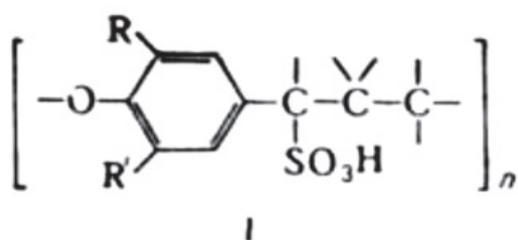


Рис. 2. Структурная формула лигносульфоната

Химическое строение полученных российских специалистами карбоксилсодержащих сополимеров оксиэтилированного аллилового спирта и малеиновой кислоты можно выразить формулой, изображенной на рис. 4.

Основная цепь молекулы поликарбоксилата обычно выполняет две функции: место размещения точек связывания

(с поверхностью частицы цемента) и предоставление точек закрепления для боковых цепей молекулы.

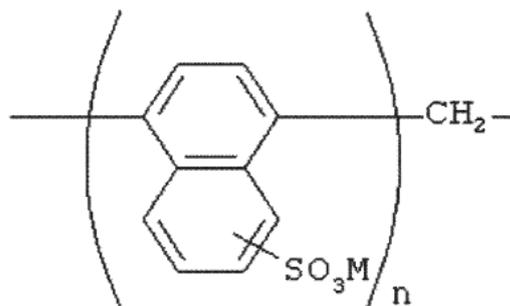
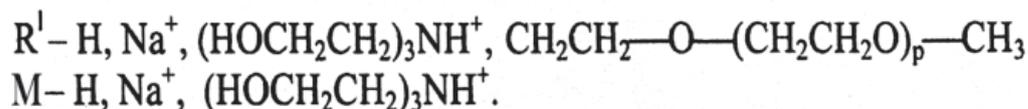
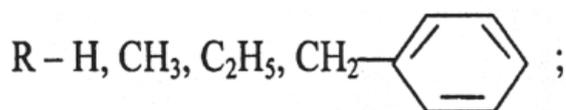
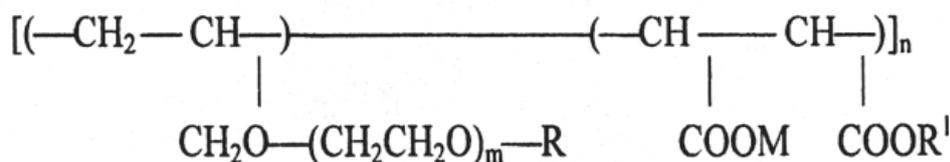


Рис. 3. Структурная формула полиметилнафталинсульфоната натрия



Где $\text{R}^1 - \text{H}, \text{Na}^+, (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}^+, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{---CH}_3$
 $\text{M} - \text{H}, \text{Na}^+, (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$.

Рис. 4. Структурные формулы отдельных поликарбоксилатов

Как видно, эти соединения относятся к полимерным с высокой молекулярной массой, что снижает их мобильность на поверхности сухих минеральных порошков, но они хорошо работают в водных растворах при гидратации цемента. С другой стороны, хотя их активно предлагают в качестве добавки, вводимой при помоле цемента, следует отметить, что при температурах выше 100°C, которые развиваются в мельнице, длинные молекулы этих соединений могут распадаться на отдельные части, что должно снижать эффективность их действия как модификатора.

К солям отнесены добавки – ускорители схватывания и твердения портландцемента. Чаще всего эти добавки представляют собой неорганические соли, соли органических кислот или продукты на их основе. Перечень солей – ускорителей схватывания, включает многие соединения: K_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaAlO_2$, NaF , $Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, $Ca(NO_3)_2$, Li_2CO_3 . Поскольку в ряде случаев применение ускорителей схватывания приводит к некоторой потере конечной прочности изделий, выбор ускорителя схватывания является ответственным решением.

В результате проведенной работы сделаны следующие выводы:

1. Предложенная классификация позволяет сформулировать принципы разработки новых технологических добавок полифункционального действия.

2. Установлено, что технологические добавки полифункционального действия сочетают в себе интенсификаторы и модификаторы цемента, а также обладают синергетическим эффектом.

3. Выявлены и обоснованы признаки, характеризующие группы технологических добавок при помоле цемента, с определением их свойств, что позволяет разрабатывать новые эффективные составы.

Список литературы

1. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
2. Леванюк А.П. Клаузиуса – Мосотти формула // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. –

М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С. 373–374. – 704 с.

3. Шахова Л.Д., Черкасов Р.А. Интенсификация процесса измельчения клинкера с применением интенсификаторов помола // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – август 2014. – № 4. – С. 148–152.

4. Гусев А. А. Поляризуемость // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. – Т. 4. – С. 72–74. – 704 с.

5. Баранова М.И. Практикум по коллоидной химии / М.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова; под ред. Лаврова В.С. – М.: Высшая шк., 1983. – 216 с.

6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии – Л.: Химия. – 1984. – 368 с.

7. Самнер, М. Оптимизация затрат при использовании технологических добавок // Цемент и его применение. – 2008. – № 1. – С. 155–159.

References

1. Neyland O.J. Organic Chemistry. – M.: Higher School, 1990. pp. 751.

2. Levanyuk A.P. Clausius – Mosotti formula // Physical encyclopedia / Ch. Ed. Prokhorov. M.: Soviet Encyclopedia. 1990. no. 2. pp. 373–374.

3. Shakhova L.D., Cherkasov R.A. Intensification of process of clinker grinding with use grinding intensifiers // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, August 2014, no. 4. pp. 148–152.

4. Gusev A.A. Polarizability // Physical encyclopedia / Ch. Ed. Prokhorov. M.: Great Russian Encyclopedia, 1994. no. 4. pp. 72–74.

5. Baranova M.I. Workshop on colloid chemistry / M.I. Baranova, E.E. Bibik, N.M. Kozhevnikov; Ed. Lavrov V.S. M.: Higher shk., 1983. pp. 216.

6. Fridrihsberg D. A. Course of Colloid Chemistry. A.: Chemistry. 1984. pp. 368.

7. Sumner M. Cost optimization using technological additives // Cement and its Applications. 2008. no. 1. pp. 155–159.

Рецензенты:

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности, заведующий кафедрой «Неорганическая химия», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород;

Бессмертный В.С., д.т.н., профессор, зав. секцией «Технология художественной обработки стекла» на кафедре ТСК, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 05.12.2014.