



Николаев О. П.



Кондращенко О. В.



Кондращенко В. И.

Николаев А. П., канд. техн. наук, инженер кафедры технологии строительных материалов, Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А. Н. Бекетова, г. Харьков,
☎ + (038)0668605966 ✉ apnikolaev1946@gmail.com

Кондращенко Е. В., д-р техн. наук, профессор, зав. кафедры технологии строительных материалов, Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А. Н. Бекетова, г. Харьков,
☎ + (038)0503024822 ✉ zalesk@gmail.com

Кондращенко В. И., д-р техн. наук, профессор, кафедра строительных материалов и технологии, Российский университет транспорта (МИИТ), г. Москва,
☎ +7(926)2118417 ✉ kondrashchenko@mail.ru

A. Nikolaev, Kand. Tech. sciences, Engineer of the Department of Technology of Building Production and Building Materials, O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkov,
☎ + (038)0668605966 ✉ apnikolaev1946@gmail.com

E. Kondrachenko, Dr. Tech. Sciences, Professor, head. Chair of Technology of Building Production and Building Materials, O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkov,
☎ + (038)0503024822 ✉ zalesk@gmail.com

V. Kondrashchenko, Dr. Tech. Sciences, professor of Department Building Materials and Technologies, Russian University of Transport (MIIT), Moscow,
☎ +7(926)2118417 ✉ kondrashchenko@mail.ru

АБРАЗИВНЫЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

АБРАЗИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

ABRASIVE PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT CLINKER

Аннотация. Рассмотрена возможность использования параметров, характеризующих абразивные свойства портландцементного клинкера для оценки его физико-механического состояния и динамики спекания. В качестве характеристики абразивности анализируемого материала использована его способность к истиранию поверхности стальных мелющих тел при помоле. Показана эффективность методов магнетохимии для количественного определения содержания присаженого железа в составе измельченного клинкера.

Ключевые слова: сырьевая смесь, портландцементный клинкер, динамика спекания, твердость, абразивные свойства, магнетохимия.

Анотація. Розглянуто можливість використання параметрів, що характеризують абразивні властивості портландцементного клінкеру для оцінки його фізико-механічного стану і динаміки спікання. Як характеристика абразивності аналізованого матеріалу запропоновано використовувати відмінність їх здатності до стирання сталевих тіл при помелі. Показана ефективність методів магнетохімії для кількісного визначення вмісту присаженого заліза в складі подрібненого клінкеру.

Ключові слова: сировинна суміш, портландцементний клінкер, динаміка спікання, твердість, абразивні властивості, магнетохімія.

Annotation. The possibility of using the abrasive properties of Portland cement clinker conglomerate to diagnose the conditions of formation of its minerals in the sintering zone is shown. To compare the abrasiveness of the material being analyzed, it was proposed to use the difference in its abrasion ability of steel grinding bodies when grinding under the same conditions. The effectiveness of the methods of magnetochemistry for the quantitative determination of the content of precipitated iron in the composition of crushed clinker is demonstrated. Keywords: raw mix, portland cement clinker, sintering dynamics, hardness, abrasive properties, magnetochemistry.

Keywords: raw material mixture, portland cement clinker, sintering dynamics, hardness, abrasive properties, magnetochemistry.

Введение

Известно, что качество портландцементного клинкера (ПЦК) определяется его химическим и фазовым составом, а также динамикой формирования основных фазообразующих минералов в зоне жидкофазного спекания [1]. Состояние структуры этих минералов связано с тепловой напряженностью упомянутой зоны, временем нахождения в ней обжигаемого материала, степенью его подготовленности в предыдущих зонах обжигового агрегата, а также скоростью охлаждения конечного продукта [2]. Степень подготовленности материала перед зоной спекания, как и скорость кристаллизации фазообразующих минералов клинкера, зависит также и от химико-минералогического состава цементных сырьевых смесей, уровня их гомогенизации, наличия малых примесей каталитического характера и т.д. [3]. Различие в скорости формирования ПЦК влияет на состав и структуру его фазообразующих минералов,

определяет микроструктуру самого конгломерата, вызывает образование дефектов различного рода, что приводит к изменению его физико-механического состояния, влияющего на размолоспособность и гидратационную активность измельченного продукта [4,5].

Для контроля за вышеупомянутыми параметрами ПЦК используют методы петрографии, с помощью которых определяют зональность клинкера, размер и форму его основных фазообразующих минералов, коэффициенты их светопреломления, микротвердость, трещиноватость, спайность, содержание включений и т. д. [6]. Перечисленные параметры характеризуют физико-механическое состояние фазообразующих минералов ПЦК, которое связано со свойствами цементных сырьевых смесей и условиями их обжига. Однако эта характеристика по совокупности контролируемых признаков не всегда однозначная, что наряду с недостаточной предста-

вительностью анализируемых гранул по отношению ко всему объему выпускаемой продукции делает актуальным поиск дополнительных методов анализа.

В качестве интегральной характеристики физико-механического состояния минералов ПЦК, по мнению авторов, можно использовать их абразивные свойства. Такой вывод сделан на основании того, что эти свойства зависят от интегральной твердости анализируемых минералов, которая в свою очередь связана с состоянием и дефектностью их структуры [7]. На взаимосвязи между твердостью и абразивностью построена известная шкала твердости Мооса, в иерархии которой каждый минерал с большим значением твердости должен царапать минералы с меньшим значением этого параметра [8]. Другими словами, чем больше твердость минерала по этой шкале, тем выше его абразивность. Предлагаемый параметр удобно контролировать по количеству присаженного материала стальных мелющих тел при помоле ПЦК. Интегральность этого признака определяется тем, что в его формировании принимает участие каждая частица анализируемой пробы. Кроме того, информация об абразивных свойствах ПЦК полезна и для прогноза сроков службы мелющих тел при помоле цемента.

Цель исследования

Цель исследования состоит в совершенствовании контроля за физико-механическими параметрами ПЦК для оптимизации степени подготовки цементных сырьевых материалов, условий их обжига и стабилизации потребительских свойств получаемой продукции.

Аппаратура и методы

Для количественного определения содержания присаженного материала стальных мелющих тел в составе измельченного клинкера удобно использовать методы магнетохимии [9,10]. Магнитные характеристики металлического железа на несколько порядков превышают аналогичные показатели для алюмоферритных фаз ПЦК. Ввиду такой разницы, несмотря даже на малое количество ферромагнитной присадки, магнитные свойства измельченной пробы в основном будут зависеть только от содержания в ней намолотого железа. Для его измерения удобно использовать магнитные весы [10], блок схема которых приведена на рисунке 1.

Магнитные весы используют для измерения силы, действующей со стороны магнитного поля на размещенный между полюсами электромагнита образец. Измерение силы осуществляют путем двукратного взвешивания анализируемого материала – в начале без магнитного поля, а затем при его включении. При этом эффективное изменение массы $\Delta m_{\text{эфф}}$ пропорционально силе, с которой магнитное поле действует на образец. Само определение количества железа, присаженного в ПЦК при его помолу, можно осуществлять после предварительной градуировки силы втягивания образцов с известным содержанием в них этого материала при помещении их в магнитное поле заданной напряженности.

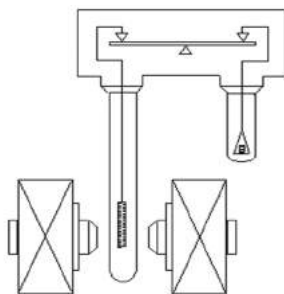


Рис. 1. Принципиальная схема магнитных весов Гуи

Результаты исследования

Градуировка электромагнита

Градуировка заключается в определении зависимости величины напряженности магнитного поля, создаваемого магнитом, от силы постоянного тока, пропускаемого через его обмотки.

Значение напряженности магнитного поля при различной величине постоянного тока, проходящего через электромагнит, определяли с помощью материала с известными магнитными свойствами. Для этой цели наиболее подходит соль Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, удельная магнитная восприимчивость которой равняется $31,88 \cdot 10^{-6} \text{ г}^{-1}$ [10].

Все измерения, как при калибровке, так и последующих исследованиях, проводили, помещая порошкообразный материал в стеклянную пробирку с внутренним диаметром 7,5 мм при высоте слоя уплотненного образца равном 25 мм. Саму пробирку с образцом, подвешенную на коромысле аналитических весов, размещали в одно и то же место между полюсами электромагнита согласно схемы рисунка 1.

Величину напряженности рассчитывали по формуле [10]:

$$H = [2g \Delta m_m / (X_m \cdot S_a)]^{1/2}, \quad (1)$$

где H – величина напряженности магнитного поля, Э; g – ускорение свободного падения, $\text{см}/\text{с}^2$;

Δm_m – эффективное увеличение массы образца с солью Мора при измеряемом значении напряженности магнитного поля, мг/г;

X_m – значение магнитной восприимчивости соли Мора, г^{-1} ;

S_a – величина площади сечения ампулы с образцом, см^2 .

Градуировка магнитных весов

Для градуировки использовали материал, полученный истиранием алмазным инструментом поверхности шарика от подшипника и цильпебса, применяемых в качестве мелющих тел в лабораторных цементных мельницах.

Градуировку осуществляли при значении силы тока через обмотки электромагнита, обеспечивающего напряженность магнитного поля между его полюсами равную 2,7 кЭ. Полученная зависимость приведена на рисунке 2.

Определение абразивных свойств цементных материалов

Для их определения были проведены измерения исходных магнитных характеристик основных материалов, используемых в цементной промышленности. Все образцы измельчались в яшмовой ступке без контакта с ферромагнитными материалами. Сопоставление магнитных свойств анализируемых материалов осуществляли путем определения эффективного изменения их массы $\Delta m_{\text{эфф}}$ при помещении в магнитное поле, напряженностью 2,7 кЭ.

Результаты измерений приведены в таблице 1.

Магнитные свойства цементных материалов

Наименование материала	$\Delta m_{\text{эфф}}$, мг/г
Клинкер	5,0
Доменный шлак	66,7
Мел + глина 80/20	5,6
Гипсовый камень	1,8
Мел	0,2
Глина	26,0
Кварцевый песок	1,2

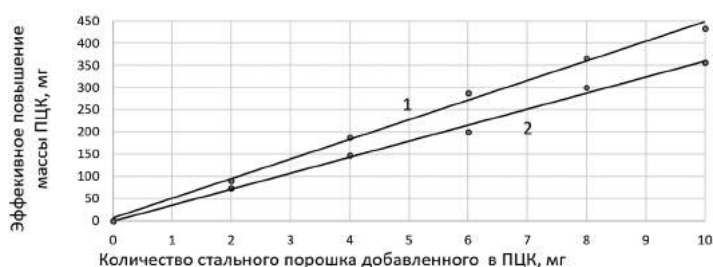


Рис. 2. Графическая зависимость для определения содержания намолотого железа в составе ПЦК:
1 – при использовании для помола шаров из стали ШХ-15;
2 – то же, цельпесба

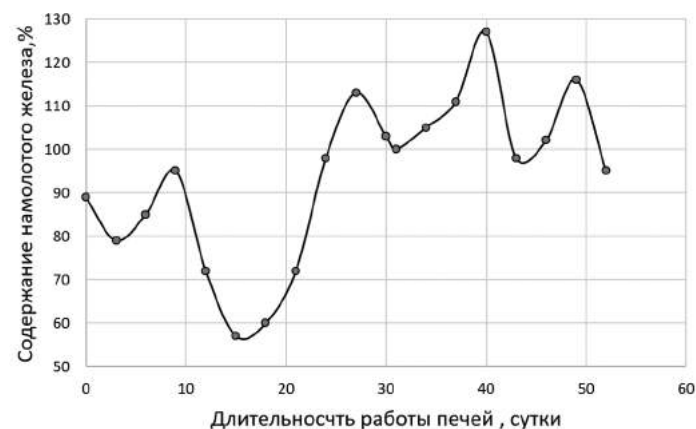


Рис. 3. Изменение абразивности ПЦК в течение 2-х месяцев работы цементных печей



Рис. 4. Изменение абразивности ПЦК для 2-х цементных печей, работающих от одного сырьевого шлам-бассейна (нумерация кривых соответствует номеру печи)

Высокое значение величины $\Delta m_{\text{эфф}}$ для пробы доменного шлака связано с присутствием в его составе соединений железа. К их числу следует отнести вюстит, магнетит и микрокорошки металла. Магнитные свойства глин определяются наличием в их структуре ионов железа, а также присутствием железосодержащих примесей. Остальные материалы не проявили сильных магнитных свойств кроме клинкера, значение $\Delta m_{\text{эфф}}$ которого связано с антиферромагнетизмом его алюмоферритной фазы [11].

После проведенных измерений пробы материала доизмельчили в лабораторной микромельнице при одинаковых условиях. В качестве мелющих тел использовали шары от подшипников (сталь ШХ-15).

После доизмельчения снова проводили измерения величины эффективного увеличения массы образцов при их размещении в магнитном поле, напряженностью 2,7 кЭ. Затем определяли содержание присаженного железа, используя ранее проведенную калибровку для стали ШХ-15 (кривая 1 на рис. 2). Результаты анализа приведены в таблице 2.

Пробы № 8, 9 представляли собой клинкер, усредненный за период одного месяца работы промышленных печей, который измельчали в течение 25 минут в заводской лабораторной мельнице при загрузке 5 кг. ПЦК мокрого способа производства (проба № 9) показал более высокие абразивные способности по отношению своего аналога сухого способа (проба № 8). Такой результат может быть следствием лучшей гомогенизации сырьевых смесей при их мокром способе подготовки и, в конечном итоге, более равновесных условий кристаллизации минералов в зоне спекания ПЦК [12].

Практическое отсутствие абразивных свойств у карбонатных и глинистых материалов (пробы № 5 и 6) по сравнению с их сильным проявлением у кварца (проба № 7) может составить основу методики определения запесоченности цементных сырьевых материалов.

На рисунке 3 приведены результаты изменения абразивности ПЦК, который выпускался в течение 2 месяцев на заводе мокрого способа производства. Каждая из проб представляла собой материал усредненный за 3 суток работы предприятия, который измельчали в лабораторной шаровой мельнице в одинаковых условиях. Изменения содержания намолотого железа в процентах определяли по отношению его средней величины для всего массива анализируемых проб.

Монотонный характер изменений значения контролируемого параметра (рис. 3), по мнению авторов, может быть связан, как с нестабильностью свойств сырья на отработываемых горизонтах сырьевых месторождений, так и условий гомогенизации сырьевых смесей и их обжига.

Для разделения влияния этих факторов на динамику спекания были проведены измерения абразивности ПЦК, выпускаемого в течение недели на двух одинаковых печных агрегатах, потреблявших сырье из одного шлам-бассейна.

Синхронность колебаний контролируемого параметра для продукции обеих печей может быть вызвана нестабильностью свойств потребляемых сырьевых материалов и используемого топлива. Меньшая величина этих колебаний для кривой 2 позволяет сделать вывод о более стабильных условиях обжига на второй печи по отношению ее первого аналога.

Использование аналогичного подхода позволяет разделять влияние и других технологических факторов на величину контролируемого параметра.

Выводы

Проведенные исследования показали возможность использования параметров, характеризующих абразивные свойства клинкерного конгломерата для оценки стабильности обжигаемости цементных сырьевых смесей, работы печного оборудования и качества выпускаемой продукции.

Таблица 2.

Магнитные свойства цементных материалов после домола с использованием стальных мелющих тел

п.п.	Наименование материала	$\Delta m_{эфф}$, мг/г	Намол, мг/г	Намол, %
1	Клинкер	48,5	1,06	0,110
2	Доменный шлак	26,7	0,58	0,060
3	Мел + глина (80/20)	5,3	0,12	0,001
4	Гипсовый камень	5,1	0,11	0,001
5	Мел	3,8	0,083	0,008
6	Глина	3,9	0,085	0,009
7	Кварцевый песок	373,0	8,160	0,820
8	Клинкер сухого способа пр-ва	35,7	0,780	0,078
9	Клинкер мокрого способа пр-ва	45,7	1,000	0,100

Література:

1. Пашенко А. А. Теория цемента / А. А. Пашенко, Е. А. Мясникова, В. С. Гумен и др.; ред. А. А. Пашенко. – Київ : Будівельник, 1991. – 168 с.
2. Бутт Ю. М. Портландцементный клинкер / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М. : Стройиздат, 1967. – 304 с.
3. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества : учебник для вузов. / А. В. Волженский. – М. : Стройиздат, 1986. – 464 с.
4. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов / Г. С. Ходаков. – М. : Изд. литературы по строительству, 1972. – 233 с.
5. Zheng Yu. Экспериментальные исследования энергоэффективного режима измельчения твердых материалов [Текст] / М. М. Кузнецова, В. Е. Ведь, А. А. Алексина Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина // Журнал технической физики. – 2016. – Том 86. – Вып. 5. – С. 64-67.
6. Ларионова З. М. Петрография цемента / З. М. Ларионова, Б. Н. Виноградов. – М. : Стройиздат, 1974. – 348 с.
7. Андрущенко М. И. О методических особенностях испытаний материалов на абразивное изнашивание / М. И. Андрущенко, М. Ю. Осипов, С. П. Бережный, М. Н. Брыков и др. // Актуальные научные исследования в современном мире, 2017. – № 11–10 (31). – С. 63–66.
8. Краткий физико-технический справочник. / Под общ. ред. К. П. Яковлева. М. : ФИЗМАТГИЗ, 1960. – Т. 1. – 446 с.
9. Калинин В. Т. Современная магнетохимия: монография / В. Т. Калинин, Ю. В. Ракитин. – СПб : Наука, 1994. – 287 с.
10. Селвуд П. Магнетохимия / П. Селвуд ; пер. с англ. – М. : Иностран. лит., 1958. – 458 с.
11. Николаев А. П. Введение в магнетохимию портландцемента: монография / А. П. Николаев. – Х.: ХНАГХ, 2011. – 140 с.
12. Классен В. К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций / В. К. Классен. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 308 с.