

Wpływ warunków mielenia na aktywność chemiczną granulowanego żużla wielkopiecowego

THE INFLUENCE OF THE MILLING PROCESS ON THE CHEMICAL ACTIVITY OF GRANULATED BLAST FURNACE SLAG

Streszczenie

Przeprowadzone w Cementowni ODRA kompleksowe badania mielonego w różnego rodzaju młynach granulowanego żużla wielkopiecowego pokazują, że aktywność chemiczna żużla zależy od sposobu jego rozdrobnienia. Wyniki badań pokazały, że żużel zmielony w młynie kulowym posiada właściwości odmienne niż żużel zmielony w młynie pionowym. Różnice te przekładają się na przebieg procesu hydratacji zarówno czystych spoiw żużlowych, jak i zapraw cementowych i betonów.

Abstract

Tests of grinded granulated blast furnace slag in two types of mills show that the chemical activity of the slag depends on its grinding method. The test results showed that the slag grinded in a ball mill has different properties than the slag grinded a vertical mill. These differences affect the hydration process of slag binders as well as blast furnace cement and concrete.

1. Wprowadzenie

Przemiał jest jednym z kluczowych procesów w produkcji cementu. Procesowi rozdrobnienia poddawane są surowce do produkcji klinkieru, paliwo technologiczne oraz cement. Średnie zużycie energii elektrycznej na wyprodukowanie tony cementu wynosi 102 kWh/t (2018) [1]. Szacuje się, że procesy przemiału stanowią 60÷70% tej wielkości [2]. Nie dziwi zatem fakt, że od początku procesowi temu towarzyszy ciągły rozwój dążący zarówno do obniżania zużycia energii, jak i do zwiększania wydajności.

Do lat 90. ubiegłego wieku w polskich cementowniach przemiał cementu odbywał się wyłącznie w młynach kulowych [4]. Młyny kulowe obok wielu zalet, takich jak niezawodność, stałość parametrów, prostota obsługi, posiadają poważną wadę – wysoką energochłonność. Przy przemiale cementu do powierzchni właściwej wynoszącej 4000 cm²/g, zużycie energii w młynie misowo-rolowym jest o 35% niższe niż w młynie kulowym pracującym w obiegu zamkniętym [2]. W przypadku mielenia granulowanego żużla wielkopieczowego różnica zużycia energii jest jeszcze większa, ponieważ do rozmielenia żużla do powierzchni właściwej 4300 cm²/g młyn kulowy potrzebuje ok. 78 kWh/t, natomiast młyn misowo-rolowy ok. 36 kWh/t [6]. Porównując inne dostępne dziś urządzenia mielące do tradycyjnego młyna kulowego (prasa walcowa, Horomill) wszystkie charakteryzują się mniejszą energochłonnością [2]. Przy obecnych kosztach energii elektrycznej jest to bardzo ważny argument przy wyborze urządzenia mielącego.

W niniejszym artykule podjęto próbę oceny wpływu warunków mielenia granulowanego żużla wielkopieczowego na jego aktywność hydrauliczną oraz cechy użytkowe.

2. Surowce i metody badań

Do badań zastosowano granulowany żużel wielkopieczowy pochodzący z Huty Liberty Ostrava, którego charakterystykę podano w tablicy 1.

Tablica 1. Właściwości przemysłowego żużla.

Właściwość		Wielkość
Skład chemiczny [% Mas]	SiO ₂	38,15
	CaO	40,27
	MgO	9,01
	Al ₂ O ₃	8,43
	Fe ₂ O ₃	0,26
	SO ₃	0,10
Współczynnik zasadowości M_z		1,1
Współczynnik aktywności M_a		1,48
Udział fazy szklistej [%]		88,9

Granulowany żużel wielkopiecowy zmielono bez środków wspomagających mielenie, w dwóch różnych instalacjach przemysłowych znajdujących się w Cementowni ODRA S.A:

1. w pionowym młynie rolowo - misowym (żużel zmielony w tym młynie oznaczono symbolem MP);
2. w młynie kulowym pracującym w systemie otwartym (żużel zmielony w tym młynie oznaczono symbolem MK).

Przemiał żużli przeprowadzono w taki sposób, by osiągnąć zbliżoną powierzchnię właściwą. Dla żużla MK uzyskano $4140 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$, natomiast dla żużla MP $4000 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$, oznaczone metodą Blaine'a.

Podczas przemiału rejestrowano wielkość zużycia energii przez obydwie instalacje, na podstawie którego wyliczono następnie średnie jednostkowe zużycie energii. Otrzymane wielkości potwierdziły przedstawiane przez Schafera [6] różnice w zużyciu energii pomiędzy poszczególnymi młynami. Jednostkowe zużycie energii w młynie kulowym wyniosło 73 kWh/t , a w młynie rolowo – misowym 39 kWh/t . Należy jednak zaznaczyć, że mimo wyższego rozdrobnienia, uzyskano niższe wyniki niż Schafer w przypadku młyna kulowego i wyższe w przypadku młyna rolowo – misowego.

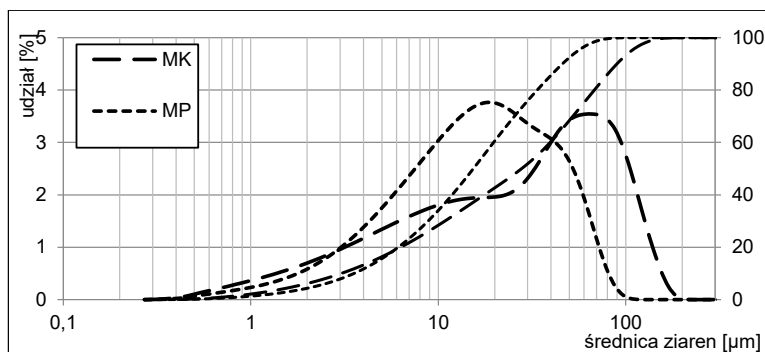
W celu zminimalizowania wpływu różnicy w rozdrobnieniu żużli na jego właściwości, zmielony żużel został rozsortowany na separatorach powietrznych na trzy frakcje ziarnowe: $0 - 10 \mu\text{m}$, $0 - 20 \mu\text{m}$ i $0 - 45 \mu\text{m}$ z użyciem tej samej instalacji.

Dla każdej frakcji ziarnowej żużla zbadano uziarnienie, wykonano badania wytrzymałościowe po 7, 28, 56 i 90 dniach zgodnie z normą PN-EN 196-1.

Badania uzupełniono o oznaczenie składu fazowego hydratyzujących zaczynów żużlowych metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz analizy termiczne (DTA/TG/EGA). Do obserwacji mikrostruktury hydratyzujących zaczynów cementowych posłużyła elektronowa mikroskopia skaningowa SEM.

3. Uzyskane wyniki badań i dyskusja

W wyniku rozdrobnienia granulowanego żużla w dwóch różnych młynach uzyskano materiały o składach granulometrycznych przedstawionych na rysunku 1.

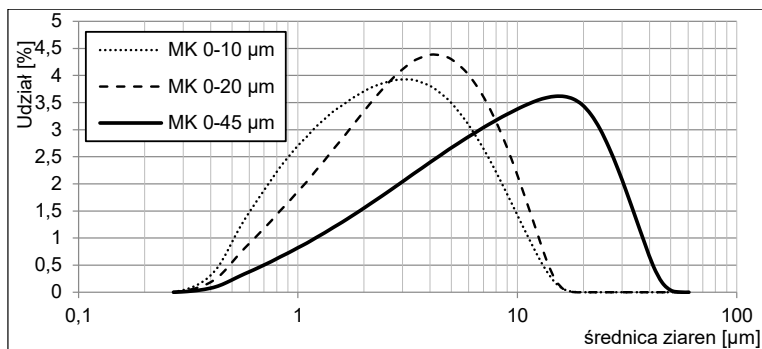


Rys. 1. Rozkład granulometryczny żużli zmielonych w dwóch różnych instalacjach.

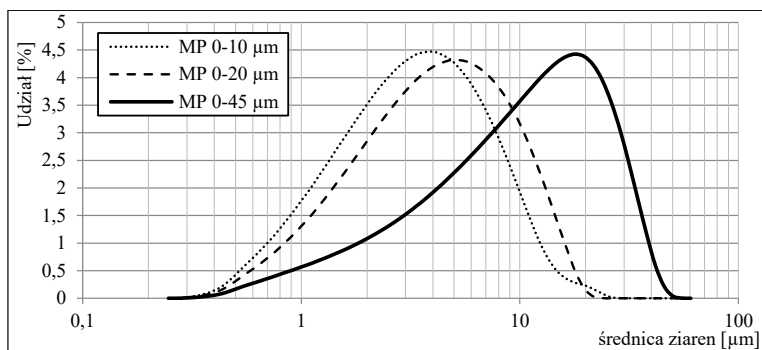
Rozkłady granulometryczne żużli wskazują duże różnice w uziarnieniu pomiędzy badanymi żużlami. Żużel MK posiada większy o 2% udział frakcji najdrobniejszej – do

3 μm . Jednak udział ziaren od 3 do 45 μm jest znacznie większy w żużlu MP i wynosi ponad 65% objętości próbki, podczas gdy w żużlu MK 41%. Największe ziarna w przypadku żużla MP mają wymiar 100 μm , natomiast w żużlu MK około 6% ziaren mieści się w przedziale 100 – 200 μm . Otwarty system przemiału w przypadku żużla MK spowodował, z jednej strony zwiększenie udziału najdrobniejszej frakcji, a z drugiej obecność w próbce ziaren „grubych”, powyżej 100 μm .

Po rozseparowaniu żużli przy pomocy separatorów powietrznych uzyskano trzy frakcje: 0 – 10 μm , 0 – 20 μm i 0 – 45 μm o rozkładach wielkości ziaren przedstawionych na rysunku 2 i 3.

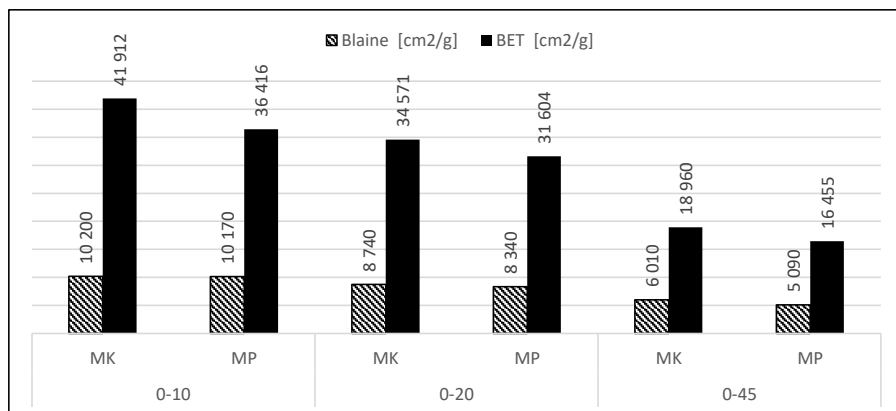


Rys. 2: Rozkład granulometryczny frakcji żużli MK.



Rys. 3: Rozkład granulometryczny frakcji żużli MP.

Badanie powierzchni właściwej frakcji żużla przeprowadzono dwoma metodami: Blaine'a – informującą o zewnętrznej powierzchni zagęszczonych ziaren oraz BET – informującą o całkowitej powierzchni. Rozbieżność między rodzajami mierzonych powierzchni powoduje, że w praktyce podaje się je w różnych jednostkach (Blaine'a – cm^2/g , BET – m^2/g). Dla potrzeb wykonania analizy porównawczej, na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań metodą BET i Blaine'a przyjmując taką samą jednostkę.



Rys. 4. Powierzchnia zewnętrzna (Blaine'a) i całkowita (BET) badanych frakcji żużli.

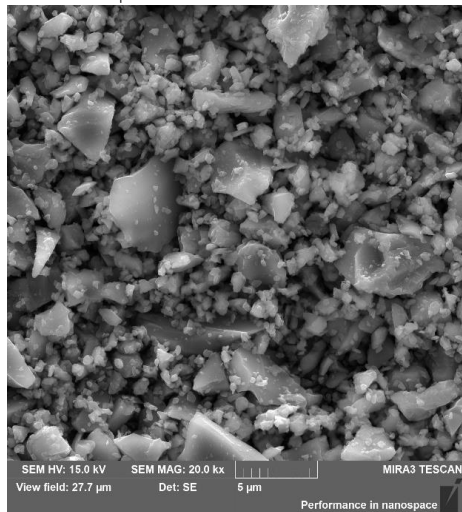
Wielkości powierzchni Blaine'a dla najdrobniejszej frakcji 0 – 10 μm nie różnią się od siebie, jednak należy zauważyć, że wartości są w maksymalnym zakresie stosowności metody. Rozkłady granulometryczne dla tej frakcji wskazywały, że więcej ziaren najdrobniejszych jest w żużlu MK, co nie przekłada się na wyniki pomiarów powierzchni właściwej. Wraz ze zwiększaniem się szerokości klasy ziarnowej wzrasta różnica powierzchni Blaine'a pomiędzy MK i MP, i tak dla frakcji 0 – 20 μm wynosi 400 cm²/g, a dla 0 – 45 μm 920 cm²/g, z tym, że w każdym przypadku żużel MK charakteryzuje się większym rozdrobnieniem.

Pomiary wykonane metodą BET wykazują, że istnieje różnica w rozwinięciu powierzchni całkowitej między MK i MP. Największa rozbieżność występuje dla frakcji 0 – 10 μm i wynosi 5496 cm²/g, najmniejsza zaś dla frakcji 0 – 45 μm, równa 2505 cm²/g.

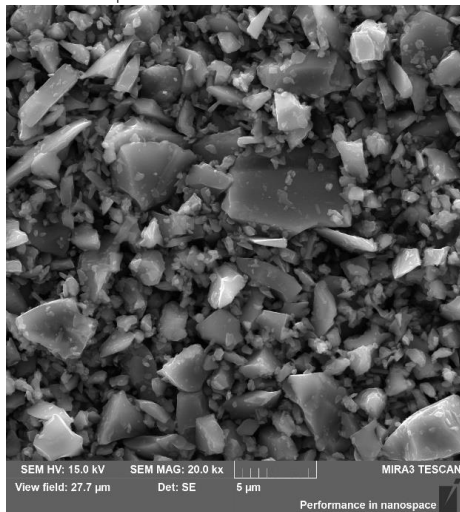
Niezależnie od wielkości frakcji żużel zmielony w młynie kulowym w porównaniu do żużla z młyna pionowego posiada większą powierzchnię zarówno zewnętrzną mierzoną aparatem Blaine'a, jak również całkowitą (BET). Przyjmując, że procesy reakcji żużla z wodą zachodzą na jego powierzchni, spodziewać się można na podstawie otrzymanych wyników większej aktywności żużla MK w stosunku do żużla MP, przynajmniej w początkowym procesie reakcji z wodą.

Obrazy mikroskopowe potwierdzają wyniki uzyskane we wcześniejszych badaniach. Uziarnienie żużli waha się od 0,1 – 0,5 μm do ziaren o rozmiarach kilkudziesięciu mikrometrów. Pod względem morfologii kształtu, badane żużle odznaczają się ziarnami o nieregularnych kształtach. Im większy jest rozmiar ziarna, tym bardziej ostre są jego krawędzie i mniej regularny kształt ziaren.

MK 0 – 10 μm



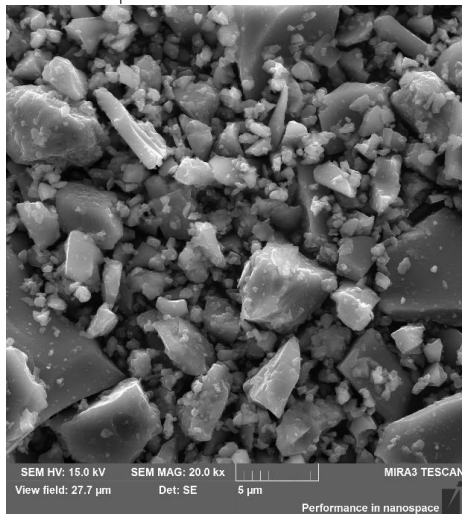
MP 0 – 10 μm



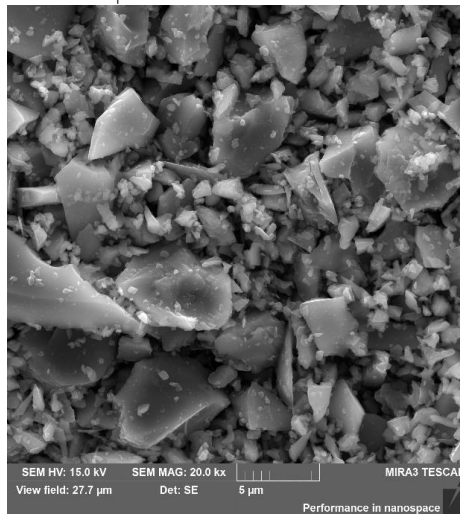
Rys 4. Obrazy SEM żużli MK i MP frakcji 0 – 10 μm w powiększeniu 20 kx.

W próbce żużla mielonego w młynie kulowym obserwuje się dużo więcej bardzo drobnej frakcji niż w próbce otrzymanej z młyna pionowego, co koresponduje z wcześniejszymi badaniami składu granulometrycznego. W żużlu MK frakcja najdrobniejsza tworzy lokalne skupiska – aglomeruje się, czego nie widać w próbce żużla MP. Ziarna MP są natomiast bardziej ostrokrawędziste, a ich powierzchnie bardziej gładkie. Maksymalne rozmiary ziaren frakcji 0 – 10 μm niezależnie od sposobu rozdrobnienia dochodzą do 8 – 9 μm .

MK 0 – 20 μm

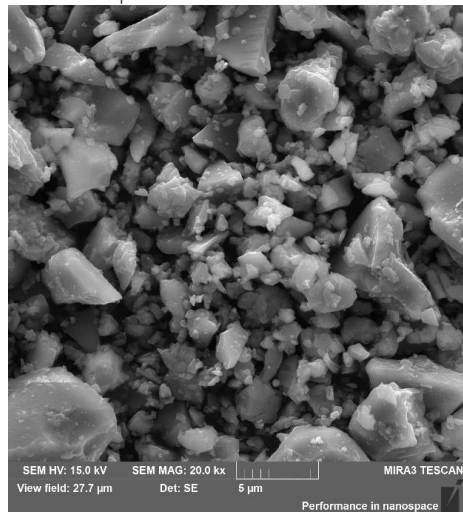
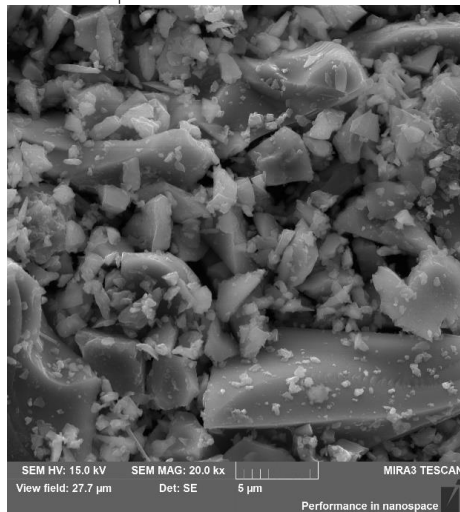


MP 0 – 20 μm



Rys 5. Obrazy SEM żużli MK i MP frakcji 0 – 20 μm w powiększeniu 20 kx.

W przypadku frakcji 0 – 20 μm maksymalne rozmiary ziaren dochodzą do 10 – 13 μm . W tej frakcji nie widać już różnicy pomiędzy żużlami w ilości najdrobniejszych ziaren, co było widoczne dla frakcji 0 – 10 μm . Powierzchnie ziaren żużla MK wydają się być bardziej nieregularne niż żużla MP.

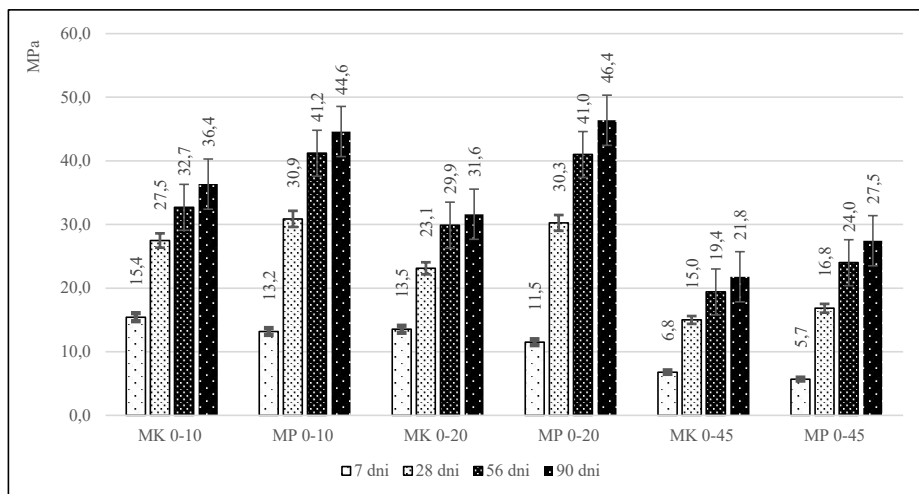
MK 0 – 45 μm MP 0 – 45 μm 

Rys 6. Obrazy SEM żużli MK i MP frakcji 0 – 45 μm w powiększeniu 20 kx.

Frakcja 0 – 45 μm spośród wszystkich analizowanych frakcji charakteryzuje się największymi różnicami. W próbce żużla MP zwraca uwagę zdecydowanie większy udział dużych ziaren o wymiarach powyżej 20 μm , które odznaczają się wyraźnie gładkimi powierzchniami. Drobne ziarna natomiast mają postać „łusek”. W przypadku żużla MK ziarna najdrobniejsze mają kształt bardziej kubiczny. W obydwu przypadkach najdrobniejsza frakcja jest rozproszona, choć dla MK można zaobserwować jej lokalne niewielkie skupiska.

Badania mikroskopowe nie ujawniły na powierzchniach ziaren żużli żadnych defektów, wyraźnych spękań, rozwarstwień czy rys, którym można by przypisać szczególnie wpływ na przebieg procesu hydratacji żużla.

Badania wytrzymałości na ściskanie żużli zrealizowano w oparciu o zaprawę żużlową, w warunkach określonych w normie PN-EN 196-1 dla zapraw cementowych. Skład zapraw żużlowych różnił się w stosunku do składu normowego zapraw cementowych udziałem wody, której ilość zwiększono do 238,5 g z uwagi na inne zapotrzebowanie na wodę zmieszanych żużli. Otrzymane wyniki właściwości mechanicznych przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7: Wytrzymałość na ściskanie frakcji żużli.

Widać wyraźną zależność pomiędzy uzyskanymi wytrzymałościami a sposobem mielenia i stopniem rozdrobnienia żużli. W przypadku obydwu żużli największą aktywność wykazuje frakcja najdrobniejsza co jest zupełnie zrozumiałe. W początkowym okresie większa dynamika przyrostu wytrzymałości występuje dla żużli MK. Z upływem czasu widać jednak tendencję odwrotną, a mianowicie po miesiącu hydratacji wytrzymałości żużli zmielonych w młynie pionowym są większe niż wytrzymałości żużli zmielonych w młynie kulowym, w każdej klasie ziarnowej. Im dłuższy czas dojrzewania próbek tym różnice pomiędzy wynikami w danej frakcji ziarnowej są większe.

W celu oznaczenia składu fazowego hydratyzujących zaczynów żużlowych posłużono się metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz analizą termiczną (DTA/TG). Zastosowanie dwóch metod badawczych pozwoliło na porównanie powstających produkty hydratacji w zaczynach zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. Do badań przygotowano zaczyny żużlowe o stałym wskaźniku w/s wynoszącym 0,4. Zaczyny umieszczano w basenach wodnych. Po upływie 7, 28, 56 i 90 dni przerywano hydratację określonej próbki i suszono ją podciśnieniowo. Następnie próbki rozcierano w moździerzu do uziarnienia poniżej 40 μm .

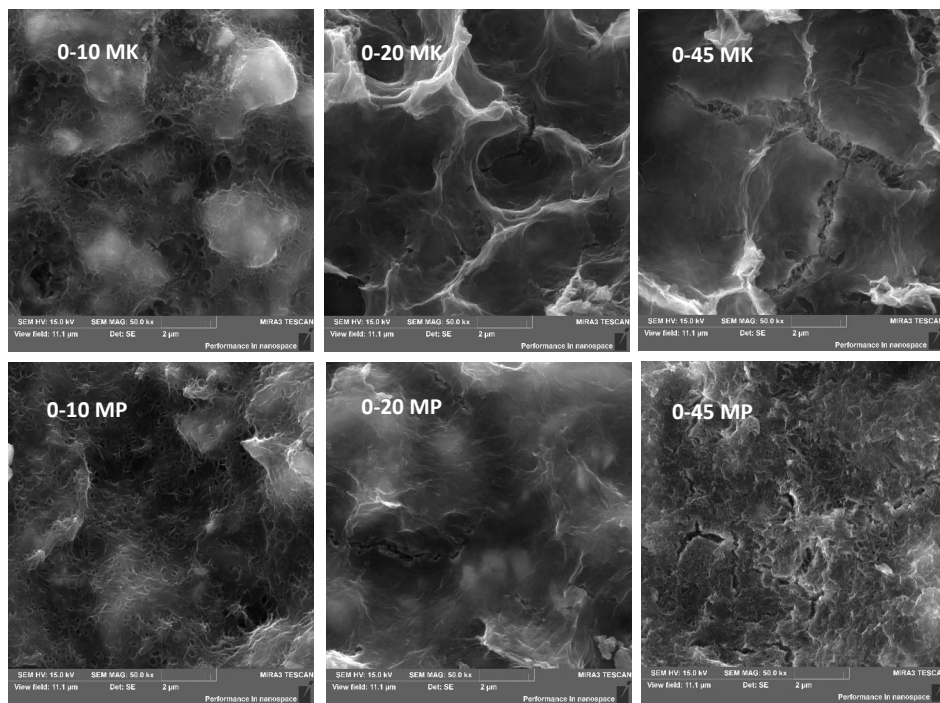
We wszystkich zhydratyzowanych zaczynach żużlowych stwierdzono obecność tych samych składników mineralnych, niezależnie od zastosowanego młyna i wielkości ziaren żużla. W próbkach zidentyfikowano melilitę (z szeregu akermanitu), merwinity, węglan wapnia w postaci kalcytu i aragonitu oraz amorficzne fazy C-S-H 1.

W celu uchwycenia relacji ilościowych pomiędzy poszczególnymi produktami hydratacji w badanych żużlach posłużono się kompleksową analizą termiczną DTA/TG/DTG. Na krzywych termicznych zaczynów pojawiły się cztery efekty termiczne zachodzące w czasie ogrzewania próbek. Pierwszy przypisano dehydratacji faz C-S-H, drugi rozkładowi faz karboglinianowych, trzeci rozkładowi/dehydroksylacji krystalicznych uwodnionych krzemianów, natomiast czwarty z rozpatrywanych efektów to dekarbonatyzacja węglanu wapnia. Ubytki masy towarzyszące poszczególnym efektom przedstawiono w tabeli 2.

Tablica 2. Efekty termiczne zachodzące podczas ogrzewania próbek schydratyzowanych zaczynów żużlowych.

Efekt	Czas hydratacji [dni]	Strata masy [%]					
		MK 0 – 10	MP 0 – 10	MK 0 – 20	MP 0 – 20	MK 0 – 45	MP 0 – 45
Dehydratacja faz CSH w zakresie 0 – 300°C	7	13,2	9,2	12,6	5,7	8,2	4,8
	28	17,1	15,6	15,4	12,2	11,4	10,1
	90	17,8	16,0	15,1	16,7	10,6	10,1
Rozkład faz karboglilianowych w zakresie 300 – 540°C	7	2,2	1,6	2,1	1,7	2,1	2,7
	28	2,0	2,0	2,1	1,9	2,2	1,5
	90	2,8	2,8	2,5	2,8	1,9	1,8
Dehydroksylacja krzemianów w zakresie 540 – 700°C	7	1,5	0,8	1,3	0,9	0,8	0,6
	28	1,3	0,9	1,3	0,8	0,8	0,4
	90	1,4	1,1	1,3	1,3	0,7	0,7
Dekarbonatyzacja węgla wapnia w zakresie 700 – 800°C	7	1,0	0,2	0,8	0,5	0,6	0,3
	28	0,9	0,3	0,8	0,2	0,3	0,1
	90	0,9	0,4	0,8	0,4	0,3	0,2
Całkowity ubytek masy	7	17,9	11,7	16,8	8,7	11,7	8,3
	28	21,3	18,8	19,5	15,2	14,6	12,2
	90	22,9	20,2	19,8	21,2	13,6	12,8

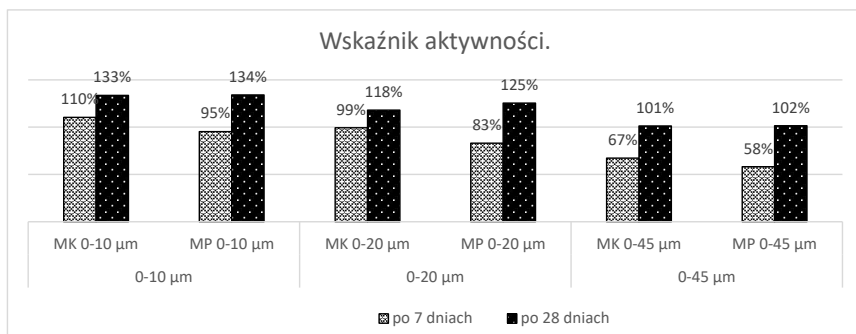
W początkowym okresie hydratacji większą ilość hydratów obserwuje się w zaczynach z żużli zmielonych w młynie kulowym, a wzrost rozdrobnienia dodatkowo aktywizuje proces ich tworzenia. W próbkach zawierających najdrobniejszą wydzieloną frakcję żużla z MK 0 – 10 µm ubytek masy związany z dehydratacją lub rozkładem produktów hydratacji jest największy i wynosi 18% (po 7 dniach). Niewiele mniejszy obserwuje się dla zaczynu z żużlem MK 0 – 20 µm – 17%. Natomiast w zaczynach z żużlem o największym wymiarze ziaren jest on najmniejszy i wynosi niecałe 12%. Dużo mniej hydratów utworzyło się w ciągu pierwszych 7 dni hydratacji w zaczynach zawierających żużel zmielony w młynie pionowym. Ubytki masy zaczynów z żużlem MP są mniejsze od swoich odpowiedników zawierających żużel MK o 34% dla frakcji 0 – 10 µm, 48% dla frakcji 0 – 20 µm oraz 29% dla frakcji 0 – 45 µm. Wraz z upływem czasu różnice te nie są już tak wyraźne, po 90 dniach nie przekraczają 11%. W dalszym ciągu w zaczynach z drobniejszym żużlem udział hydratów jest większy.



Rys. 8: Obrazy SEM zaczynów żużli po 90 dniach hydratacji.

Obserwacje mikroskopowe (rys. 8) wykazały, że rozdrabnianie żużla w młynie pionowym wpływa korzystniej na zagęszczanie się mikrostruktury hydratyzujących zaczynów niż rozdrabnianie go w młynie kulowym w późniejszych okresach. Produkty hydratacji tworzą ciągłą i szczelną mikrostrukturę, zacierają się granice między ziarnami. W przypadku zaczynu MP hydraty mają charakterystyczną „gąbczastą” budowę (formy typu plastra pszczelego) i w porównaniu do zaczynów MK odznaczają się mniejszą ilością wolnych przestrzeni. W początkowym etapie (do 28 dnia) proces modyfikacji mikrostruktury twardniejących zaczynów przebiega bardzo podobnie, niezależnie od zastosowanego sposobu mielenia spoiwa.

Aktywowanie żużla cementem nie zmienia trendu obserwowanego w badaniach czystych żużli. Wskaźniki aktywności żużla, wyrażone jako stosunek procentowy wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej wykonanej z mieszaniny 50% zmielonego żużla i 50% masy cementu porównawczego, do wytrzymałości na ściskanie zaprawy normowej wykonanej z cementu porównawczego (CEM I 42,5) przedstawiono na wykresie (rys. 9).



Rys. 9: Wskaźniki aktywności dla frakcji żużli wyznaczone wg PN-EN 15167.

Żuźle mielone w młynie kulowym wykazują większą aktywność po 7 dniach twardnienia dla każdej frakcji ziarnowej w porównaniu do żuźla mielonego w młynie pionowym. Im drobniejsze jest ziarno żuźla, tym większa różnica pomiędzy młynami, i tak dla 0 – 10 µm wynosi 15%, dla 0 – 20 µm – 16%, a dla frakcji 0 - 45 µm różnica wynosi 9%. Na uwagę zasługuje fakt, że mieszanina najdrobniejszej frakcji żuźla uzyskanego z młyna kulowego i CEM I osiąga już po 7 dniach wytrzymałość cementu CEM I 42,5 R. W dłuższym okresie żuźle MP osiągają współczynniki aktywności zbliżone do żużli MK w danej klasie ziarnowej.

4. Podsumowanie i wnioski

W zależności od sposobu mielenia, żużel o takim samym rozdrobnieniu różni się aktywnością chemiczną. Mielony w młynie kulowym uzyskuje większą sumaryczną powierzchnię ziaren w porównaniu do mielonego w młynie pionowym rolowo-misowego. Ma to korzystny wpływ na szybkość jego hydratacji szczególnie w początkowym okresie. W zaczynach zawierających żużel z młyna kulowego tworzy się więcej produktów hydratacji, choć badania wykazały, że rodzaj zastosowanego młyna do rozdrobnienia żuźla nie wpływa na rodzaj powstających hydratów.

W dłuższym okresie hydratacji zaprawy wykonane z żuźla MP osiągają większe wytrzymałości niż z MK, choć wyniki analizy termicznej pokazują, że zaczyny z tego żuźla nie charakteryzują się większą ilością produktów hydratacji.

Obserwacje mikroskopowe pozwoliły stwierdzić, że czynnikiem determinującym właściwości wytrzymałościowe jest struktura zhydratyzowanego zaczynu czy zaprawy.

Badania pokazały, że parametrem lepiej odzwierciedlającym właściwości hydrauliczne zmieszanych żużli jest powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET niż powszechnie stosowana w przemyśle powierzchnia według Blaine'a.

Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie znacząco niższego jednostkowego zużycia energii na przemiał do takiej samej powierzchni właściwej oznaczonej metodą Blaine'a granulowanego żuźla wielkopiecowego w młynie pionowym rolowo-misowym w porównaniu do młyna kulowego.

Literatura

- [1] The European Cement Association, dane statystyczne, <https://gccassociation.org/gnr/>.
- [2] European Cement Research Academy, Technical Report "Future Grinding Technologies ..." TR 127/2015.
- [3] Martin Schneider - European Cement Research Academy. *Innovation and optimization in cement grinding*. New Delhi 2008
- [4] Kurdowski W.: „Stan techniki w zakresie przemiału cementu”, Cement-Wapno-Beton, R. 3/65, Nr 3, (1998).
- [5] H.M. von Seebach, E. Neumann, L. Lohner, Zement-Kalk-Gips International, 49, 2, 61 (1996)
- [6] Schafer U., Cement Wapno Beton 65, 2, 48 (1998).

