

Barbara Tora*, Marian Kurzac**

MOŻLIWOŚĆ UTYLIZACJI SUBSTANCJI ODPADOWYCH JAKO DODATKU DO PROCESU MIELENIA KLINKIERU***

1. Wstęp

W produkcji materiałów wiążących mielenie jest procesem niezwykle energochłonnym. Szacuje się, że na procesy rozdrabniania zużywa się około 5% całkowitej ilości energii elektrycznej wyprodukowanej w świecie. W przemyśle cementowym około 75% całkowitej ilości energii zużywa się na mielenie surowca. Na zmielenie 1 tony klinkieru do powierzchni właściwej 3300 do 3600 cm²/g w młynie rurowym zużywa się od 34 do 38 kWh, co stanowi około 36% energii elektrycznej potrzebnej do wyprodukowania jednej tony cementu. Przy mieleniu klinkieru do wyższych powierzchni właściwych (cementy szybkoścchnące) jednostkowe zużycie energii wzrasta w sposób wykładniczy. Kostki o długości krawędzi 1 mikrometr powstałe przez dokładny podział kostki o objętości 1 cm³ — posiadają łączną powierzchnię 60 000 cm². Dla 1 g klinkieru cementowego o gęstości 3,15 g/cm³, o ziarnach wielkości 1 mikrometra powierzchnia właściwa wynosi około 20 000 cm²/g.

W tabeli 1 przedstawiono przeliczone wielkości powierzchni dla różnej wielkości ziaren.

TABELA 1

Wielkości powierzchni dla różnej powierzchni ziaren

Wielkość ziarna, μm	1	2	3	4	5	6	7	8
Powierzchnia właściwa, cm ² /g	19 000	9500	6330	4750	3800	3170	2710	2380

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

** Reaflot sp. z o.o., Zabrze

*** Praca została zrealizowana w ramach prac statutowych AGH nr 11.11.100.238

2. Zastosowanie substancji powierzchniowo czynnych jako intensyfikatora procesu mielenia

Pod wpływem sił mechanicznych w występujących w czasie mielenia następują zmiany struktury ciał rozdrabnianych, a także przemiany chemiczne. Proces mielenia może prowadzić do rozłupywania wzdłuż płaszczyzn sieciowych, czyli do rozrywania wiązań w kierunku wartościowości [1]. Obróbka mechaniczna powoduje rozpad cząstek wtórnych i zniszczenie samych krystalitów. Wynikiem obróbki mechanicznej jest zwiększająca się ilość defektów sieci krystalicznej. Zwiększająca się liczba defektów w końcowym przypadku może doprowadzić do całkowitego zniszczenia regularności, do pełnej morfizacji. Równocześnie zmienia się powierzchnia właściwa. W wyniku rozrywania się wiązań (homeopolarnych) powstają fragmenty naładowane elektrycznie dodatnio i ujemnie [16] bądź też rozrywanie pary elektronów wiążących przebiega tak, że w każdym fragmencie pozostaje po jednym elektronie. Oddziaływania mechaniczne wpływają na stan termiczny ciał stałych. Oprócz ogólnego wzrostu temperatury powstają lokalne centra gorące, trwałe w ciągu ułamków sekundy. W wyniku takiego lokalnego rozgrzania następuje dysocjacja termiczna. Jeśli cząstki ciał stałych sąsiadują ze sobą, to wskutek obecności centrów gorących zachodzą lokalne reakcje silnie endotermiczne. Te wszystkie defekty zwiększają energię rozdrabnianych ciał stałych. W miarę aktywacji w procesie mielenia cząstki pierwotne ulegają zniszczeniu i rozdrabnianiu, ale tylko do pewnych wielkości ziarna, bowiem na skutek wzrastającej liczby defektów krystality pierwotne łączą się ponownie w agregaty. Zgodnie z teorią Overbecka [5] obok sił odpychających, wynikających z istnienia ładunku elektrycznego podwójnych (równoległych) warstw, działają siły przyciągania pomiędzy cząstkami. Gdy podwójna warstwa zostanie usunięta, dochodzi do flokulacji. Odpowiedzialnymi za siły przyciągania są siły van der Waalsa. Wskutek addytywności sił dyspersyjnych zakres oddziaływania przyciągającego jest rzędu wymiarów koloidalnych. Oprócz tego przyciąganie zachodzi na skutek oddziaływania między dipolami oraz wskutek oddziaływania sił indukcyjnych dipol — indukowany dipol. Te rodzaje oddziaływania powodują istnienie energii przyciągania, której wartość zmienia się odwrotnie proporcjonalnie z szóstą potęgą odległości między dwoma atomami.

Skłonność do aglomeracji (agregacji) cząstek, a także przyczepność do mielników i wewnętrznych ścian młyna wzrasta nadzwyczaj szybko, w miarę zmniejszania się ich rozmiarów poniżej 5 mikrometrów.

Zjawisko aglomeracji zostało uwzględnione przez M. Papadakis w podstawowym równaniu określającym czynniki wpływające na proces rozdrabniania [2].

Równanie opisuje mielenie w młynie kulowym i ma postać

$$\frac{dS_p}{dt} = \frac{aBW_m}{C} (S_p + C) \quad (1)$$

Równanie (1) wskazuje, że zależność powierzchni właściwej od czasu mielenia nie jest funkcją liniową.

Wielkość powierzchni właściwej ciała rozdrabnianego obliczone w chwili t wynosi

$$S_p = (1 - A)^{at} (S_{p_i} + C) - C \quad (2)$$

gdzie:

$$C = \frac{BW_m}{\log(1 - A)} \quad (3)$$

S_p — powierzchnia właściwa w chwili t_p ,

S_{p_i} — powierzchnia właściwa w chwili początkowej,

A — współczynnik podatności do aglomeracji $0 < A < 1$; wartość tego współczynnika zależy od rodzaju materiału i energii młyników,

B — współczynnik podatności na pękanie,

W_m — maksymalna praca właściwa zużyta przy zagniataniu,

a — wartość którą można wyliczyć ze średnicy młyna i stopnia jego napelnienia.

W poszukiwaniu metod intensyfikacji procesu mielenia ziaren stwierdzono, że dodatek niektórych substancji powierzchniowo czynnych może zapobiec aglomeracji ziaren i ich przyczepianiu się do ścian wewnętrznych walczaka młyna i do melników.

Cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej, zawierające charakterystyczną grupę funkcyjną, ustawiają się prostopadle do powierzchni ziaren mielonego ciała stałego i zostają na jej powierzchni zaadsorbowane. Następuje wzajemne oddziaływanie pomiędzy trwale spolaryzowanymi cząsteczkami zaadsorbowanej substancji powierzchniowo czynnej i posiadającymi ładunek elektryczny elementami składowymi zewnętrznych płaszczyzn ziaren rozdrabnianych. Wielkość siły przyciągającej zależy od własności elektrycznych cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej [7].

W procesie mielenia minerałów z dodatkami powierzchniowo czynnymi może wystąpić również chemisorpcja. Znajdujące się w warstwie powierzchniowej cząsteczki ziaren rozdrabnianych mogą niekiedy reagować chemicznie z dodawaną substancją powierzchniowo aktywną. Tworzeniu się nowych połączeń chemicznych towarzyszą tendencje do zmian objętości molowej w następstwie czego powstają dodatkowe napięcia wywołujące rozluźnienie w miejscach słabszych wiązań sieci krystalicznej mielonego materiału. Na powierzchni ziaren mogą występować szczególnie silne centra aktywne, w których cząsteczki substancji zaadsorbowanej są znacznie silniej związane niż na pozostałej powierzchni.

3. Badanie własne

Celem badań było określenie możliwości wykorzystania substancji odpadowych jako dodatku zmniejszającego zużycie energii w procesie mielenia klinkieru. Badanym dodat-

kiem do mielenia był środek powierzchniowo czynny będący mieszaniną glikoli, pod nazwą firmową FLUID 30. Substancja ta jest produktem ubocznym w produkcji biodiesla.

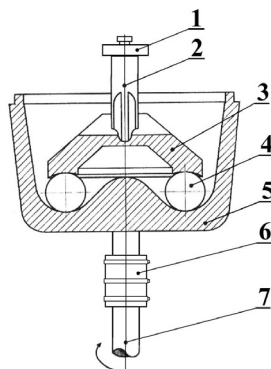
Badany dodatek do mielenia miał skład przedstawiony w tabeli 2.

TABELA 2
Składniki odczynnika FLUID 30

Składnik	Stężenie, %
Glikol etylenowy	60±75
Glicerol	15±30
Sole sodowe wyższych kwasów tłuszczowych	5±20

4. Urządzenia pomiarowe

Badania przeprowadzono w laboratoryjnym młynku kulowo-pierścieniowym, którego schemat przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat układu mielenia: 1 — miernik siły nacisku, 2 — górny element dociskowy, 3 — górny element mielący (pierścień), 4 — kule mielnicze, 5 — dolny element mielący (misa), 6 — miernik momentu obrotowego, 7 — element napędzający misę mielniczą

Młynek laboratoryjny jest podobny do młynka Hardgrove'a (używanego standardowo do pomiaru przemiałowości węgla). Jako elementy mielące wykorzystuje się kule. Rozmiary misy mielniczej oraz kul pozwalają na jednorazowe mielenie próbki o masie do 400±500 g i o maksymalnym uziarnieniu do 6 mm. Elementem napędzanym jest misa mielnicza, podobnie jak ma to miejsce w konstrukcjach przemysłowych młynów. Dodatkowo istnieje możliwość prowadzenia badań procesu mielenia po zastąpieniu kul rołkami zbliżonymi do stosowanych w młynach misowo-rolkowych, np. typu MPS firmy Babcock.

W tabeli 3 przedstawiono charakterystyczne parametry młynka laboratoryjnego.

TABELA 3
Parametry młynka laboratoryjnego

Siła nacisku	regulowana
Prędkość obrotowa	do 25 obr./min
Czas mielenia	regulowany
Średnica podziałowa układu mielącego	165 mm
Średnica kul mielących	50 mm
Liczba kul	do 10 sztuk
Wielkość próbki poddawanej mieleniu	400 g
Wielkość ziarna podawanego do mielenia	do 6 mm

W tabeli 4 przedstawiono parametry procesu mielenia w warunkach doświadczalnych. Wartości siły nacisku i prędkości obrotowej zostały dobrane doświadczalnie

TABELA 4
Parametry procesu mielenia próbek

Siła nacisku	2660 N
Prędkość obrotowa	5 obr./min
Czas mielenia	1 minuta
Średnica podziałowa układu mielącego	165 mm
Średnica kul mielących	50 mm
Liczba kul	10 sztuk
Wielkość próbki poddawanej mieleniu	100 g

Badania wykonano na próbce klinkieru o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 5 i składzie ziarnowym w tabeli 6.

TABELA 5
Skład chemiczny klinkieru

Skład chemiczny	% wagowy
Straty prażenia	0,7
SiO ₂	24,0
Fe ₂ O ₃	3,5
Al ₂ O ₃	6,5
CaO	68,0
MgO	1,0
SO ₃	0,2

TABELA 6
Skład ziarnowy klinkieru

Klasa ziarnowa, mm	Pozostałość na sicie, % wag.
+1,0	7
0,75÷1,0	30
0,60÷0,75	45
0,75÷0,6	53
0,3	60
0,2	80
0,1	85

Przeprowadzono cztery doświadczenia: próba 1 bez dodatku substancji powierzchniowo czynnej oraz próba 2 — dodatek poliglikolu 0,03% wag., próba 3 — 0,06% wag i próba 4 — 0,20% wag.

Przyjęto stałą masę badanej próbki wynoszącą 500 g.

5. Jednostkowa energia na rozdrobnienie

Przeprowadzane doświadczenie symuluje mielenie materiału w młynach przemysłowych w obiegu zamkniętym. Przyjęto sposób mielenia przedstawiony w metodzie Hardgrove'a [10]. Do młynka podawano próbkę klinkieru o masie 500 g. Po zakończeniu pierwszego cyklu mielenia następowało odsiewanie węgla na sicie o wymiarze oczka 90 μm , a następnie uzupełnienie nadawy do 500 gramów o ilość węgla która miała ziarna mniejsze od wymiaru oczka sita.

W kolejnych cyklach mielenia masa ziaren przechodzących przez sito ulegała zmniejszeniu, aż osiągnęła w przybliżeniu stałą wartość. Jako sito podziałowe przyjęto sito o wymiarze oczka 60 μm . Zakończenie procesu mielenia następowało w następnym cyklu po wzroście masy węgla przepadającego przez sito. Jeżeli wzrost masy następował wcześniej niż w czwartym cyklu mielenia cały proces był kończony po piątym cyklu.

W trakcie mielenia mierzone były równocześnie trzy wielkości:

- 1) czas,
- 2) siła nacisku,
- 3) moment obrotowy.

Zbieranie sygnałów pomiarowych przebiega automatycznie za pomocą układu sterowanego komputerem, składającego się z:

- miernika siły nacisku oraz miernika momentu obrotowego firmy Hottinger Baldwin Messtechnik/Darmstadt,
- układu wzmacniającego oraz przetwornika analogowo-cyfrowego „Spider 8” firmy Hottinger Baldwin Messtechnik/Darmstadt.

W trakcie mielenia ustawiano siłę nacisku na wspomnianą już wartość 2660 N, oraz zbierano wartości momentu obrotowego co 0,005 s. Na podstawie uzyskanych wartości momentu obrotowego obliczono wartość energii jaka została zużyta na zmielenie próbki, natomiast na podstawie wielkości energii oraz masy próbki, która przepadła przez oczka sita obliczono jednostkową energię na rozdrobnienie.

Dla każdej próbki wykonano 2 pomiary, których wyniki zamieszczono w odpowiednich tabelach: w tabeli 7 przedstawiono wyniki pomiarów masy ziaren dla poszczególnych próbek w kolejnych cyklach pomiarowych, w tabeli 8 wartości obliczonej energii zużytej w czasie mielenia natomiast w tabeli 9 obliczoną na podstawie wcześniej wymienionych wartości wielkość jednostkowej energii na rozdrabnianie.

TABELA 7

Masa ziaren które przepadły przez sito o wymiarze oczka 50 µm w kolejnym cyklu mielenia dla poszczególnych próbek

yy	Próbka															
	1		2		3		4		5		6		7		8	
	g		g		g		g		g		g		g		g	
1	13,76	14,66	15,49	13,64	12,98	15,49	13,78	15,21	17,21	16,36	16,01	16,31	16,08	17,16	15,28	18,76
2	11,44	11,92	11,99	11,39	11,33	12,84	10,86	10,38	13,69	13,24	13,16	13,51	15,43	15,02	15,12	15,26
3	12,36	11,96	11,47	11,38	11,32	12,25	10,41	10,11	13,50	13,13	12,77	12,75	15,38	15,31	14,81	15,16
4	13,91	13,14	11,39	12,22	12,28	13,06	10,93	10,85	13,99	12,54	13,03	13,58	15,48	15,61	14,25	15,48

TABELA 8

Energia zużyta na rozdrabnianie próbki węgla w kolejnym cyklu pomiarowym dla poszczególnych próbek

Cykl mielenia	Próbka															
	1		2		3		4		5		6		7		8	
	J		J		J		J		J		J		J		J	
1	889,2	893,6	834,7	988,6	910,9	921,1	970,4	874,1	879,5	880,7	840,4	848,7	865,9	898,5	863,9	838,4
2	815,4	828,3	740,5	841,6	923,0	882,4	863,4	893,0	864,9	875,9	840,8	834,1	865,9	904,1	789,4	826,9
3	838,7	891,6	765,1	838,2	945,5	895,3	902,2	870,6	886,9	901,7	861,1	876,2	892,5	927,4	745,3	826,6
4	843,1	847,7	778,5	805,8	965,4	931,3	839,2	869,6	869,7	913,5	884,5	808,3	896,3	984,6	850,4	888,9

Jako wartość końcową jednostkowej energii na rozdrabnianie przyjęto wartość średniej arytmetycznej z dwóch pomiarów, jaka została obliczona dla ostatniego cyklu mielenia, czyli dla pomiaru, w którym została osiągnięta stabilizacja w ilości uzyskiwanego produktu (masy ziaren poniżej 60 μm). Wartości te zostały zestawione w tabeli 9.

TABELA 9
Wartości jednostkowej energii na rozdrabnianie dla poszczególnych próbek

Próbka	Jednostkowa energia na rozdrabnianie
	J/g
1	89,67
2	83,63
3	80,95
4	76,64

6. Wnioski

Badania nad możliwością obniżenia energochłonności procesu mielenia klinkieru datują się od lat 30. ubiegłego wieku [4].

Badania przedstawione w niniejszym opracowaniu zostały przeprowadzone w młynku laboratoryjnym wyposażonym w układy pomiarowe do pomiaru zużycia energii w procesie mielenia. Zastosowana procedura pomiarowa imituje mielenie ciągłe. Jako miernik oceny jakości produktu zmielonego przyjęto uziarnienie 60 μm (100% materiału w klasie ziarnowej poniżej 60 μm). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że zastosowanie odczynnika Fluid 30 w procesie mielenia klinkieru obniża zużycie energii o 14,53%.

LITERATURA

- [1] *Rumpf H.*: Aufbereitungstechnik. 8, 1966, 421–435
- [2] *Papadakis M.*: Silicates Industriels 1q. 1964, 5–14
- [3] *Kamieński B.*: Wiadomości Chemiczne XIV, 10, 1960, 619–648
- [4] *Goddart J.F.*: Brit.Pat. Nr 350 538 z 12.03.1930 Improvements relating to process for grinding materials
- [5] *Grzymek J.*: Materiały i Studia, Zagadnienia chemii budowlanej i materiałów budowlanych, 2, 1964, 65–87
- [6] *Grzymek J.*: Cement, Wapno, Gips, 1, 1–7; 2, 33–36, 1969
- [7] *Grzymek J., Gustaw K., Ostap K.*: Cement Wapno Gips, 6, 1967, 1–10
- [8] *Jankovic A., Valery W.*: Cement Grinding Optimisation: www.metso.com
- [9] *Lynch A.J.*: Mineral Crushing and Grinding Circuit, Amsterdam, Elsevier Scientific 1977
- [10] PN-78/G 04530: Węgiel kamienny do celów energetycznych. Metoda pomiaru przemalowości
- [11] *Peszko B., Niedoba T.*: Dependencies between grain shapes, grain composition and size of specific surface. Proceedings of the XXIII International Mineral Processing Congress: Istanbul, Turkey 2006, 1, 209–214
- [12] *Tora B., Kogut K.*: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo, 245, 2000, 235–243

- [13] *Tora B.*: Model procesu mielenia, VSB, Ostrava, 2000
- [14] *Tora B.*: Hard Coal Grindability, X Int. Conference on Comminution, Duseeldorf, 2002
- [15] *Tora B.*: The New Method of Hard Coal Grindability Evaluation. Int. Conf. New Trends in Mineral Processing, Ostrava, 1999
- [16] *Zhang Y.M., Napier-Munn T.J. Kavetsky A.*: Trans. Institution of Mining and Metallurgy (Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy) C, 1998, 207–213