

УДК 691:544.463

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**д.т.н., проф. Большаков В. И., к.т.н. Елисеева М. А.,
д.т.н., проф. Щербак С. А., асп. Яковенко Д. Д., асп. Сыщенко А. А.**
*Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская
государственная академия строительства и архитектуры»*

Постановка проблемы. Одним из наиболее эффективных методов снижения материалоемкости готовых строительных материалов за счет улучшения качества сырьевых компонентов является их механическая активация (обработка при высоких скоростях рабочих органов). Однако широкого использования в заводской практике этот способ не получил. Основным фактором, сдерживающим производителей от внедрения и применения механоактивации в производстве строительных материалов, является повышенные энергозатраты, иногда не сопоставимые с получаемым от нее эффектом. Для исключения данной проблемы необходимо четкое понимание от каких факторов зависит эффективность механоактивации, а, следовательно, улучшение качества сырьевых компонентов, как грамотно управлять ими во избежание нежелательных недостатков и получения максимальной пользы от проведения данной обработки сырья.

Анализ последних исследований и публикаций. В СССР основными центрами по исследованию механохимических процессов в неорганических веществах при высокоскоростной механической обработки были:

1) Институт физической химии и химической физики АН ССР в Москве (Ребиндер П. А., Кротова И. А., Дерягин Б. В., Бутягин П. Ю. и др.), а также физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе в Санкт-Петербурге (Томашевский Э. Е., Регель В. Р. и др.);

2) Сибирская школа по механохимии неорганических веществ (Болдырев В.В., Молчанов В.И., Аввакумов Е.Г., Юсупов Т.С. и др.);

3) Научно-производственное объединение «Дезинтегратор» и Таллинский политехнический институт в Эстонии (Хинт И.А., Рюютель В., Ванаселья Л. и др.).

Среди последних публикаций украинских ученых в области разработки новых строительных материалов на основе механоактивированного сырья можно отметить труды Барабаша И.В. [1], Федоркина С. И. [2], Дворкина Л. И. [3] и др.

Целью настоящей работы является раскрытие видоизменений, происходящих в строительном материале при механическом воздействии на него и определение факторов, наиболее существенно влияющих на эффективность механоактивации.

Основная часть. В первую очередь, необходимо разобраться, что мы подразумеваем под эффективностью механоактивации. Существует много

определений термина «механоактивация» однако, как показывает анализ публикаций, большинство исследователей характеризует его в контексте конкретно рассматриваемого ими эффекта в своих исследованиях.

Так как, наиболее распространенным видом механической активации твердых тел является измельчение, то долгое время многие исследователи эффективность активации твердых тел оценивали по степени дисперсности обработанного материала. Получаемый эффект при этом объясняли оптимизацией гранулометрического состава, а также увеличением поверхностной энергии вследствие повышения удельной поверхности материала и, поэтому, стремились достигнуть максимально тонкого измельчения [4]. Было замечено, что, чем больше удельная поверхность твердого материала, тем быстрее и совершеннее протекают физико-химические процессы с его участием. Считалось что, главным образом на реакционную способность и вяжущие свойства минеральных веществ влияет оптимальный гранулометрический состав с преобладанием высокоактивных частиц средних размеров [5, 6].

Однако, чем дисперснее измельчаемый материал, тем больше требуется энергии для его разрушения. Так, при помолу цемента в шаровой мельнице до удельной поверхности 3000-3500 см²/г, ее увеличение почти пропорционально затраченной работе (по закону Ритингера). Однако, при дальнейшем измельчении и повышении удельной поверхности материала происходит образование скоплений тончайших частичек и их налипание на рабочие органы агрегатов для помола, что значительно увеличивает и расход энергии. Кроме того, при помолу выделяется значительное количество тепла, которое приводит к нагреву как мелющих тел, так и самого измельчаемого материала. Чем выше дисперсность конечного продукта, тем выше и степень его нагрева при помолу. Все эти процессы вызывают повышение энергопотребления, снижение производительности и эффективности работы измельчающего аппарата. Так, по данным С.М. Рояка и В.З. Пироцкого, измельчение клинкера до удельной поверхности 2500 см²/г при температуре 40 °С сопровождается расходом энергии около 24 кВт·ч/т, при 120 °С 34 кВт·ч/т и при 150 °С 39 кВт·ч/т. При измельчении клинкера до удельной поверхности 3300 см²/г эта закономерность проявляется еще в большей степени (до 130 кВт·ч/т при 150 °С) [5, 7].

Также известно, что с уменьшением размеров измельчаемых частиц повышается их прочность. Это связано с тем, что, чем мельче частицы материала, тем более совершенной микроструктурой (кристаллической решеткой), они обладают и тем, ниже их дефектность [8].

Кроме того, увеличение удельной поверхности вяжущих материалов и большинства других строительных материалов, ведет к возрастанию их водопотребности, что в конечном счете негативно сказывается на прочностных показателях этих материалов. Таким образом, механоактивацию строительных материалов целесообразно проводить в условиях, при которых обеспечивается изменение других характеристик обрабатываемых материалов, нежели увеличение их удельной поверхности.

В последние десятилетия многие ученые склоняются к мысли, что процесс активации материалов при измельчении и повышении их

реакционной способности происходит, главным образом, в результате изменения энергетического состояния материала под воздействием механической энергии, а результатом измельчения является не только увеличение дисперсности обрабатываемого материала, но и существенное изменение его физико-химических свойств. Экспериментально установлено, что эти изменения связаны, в первую очередь, с нарушением кристаллической структуры поверхностных слоев частиц в результате их предельного пластического деформирования [1, 2, 4].

В целом же, механоактивация – это сложный многоступенчатый процесс механического воздействия на материал в результате которого обеспечивается протекание ряда физико-химических реакций в нем [9]. Так, при ударе и трении, основных способов механического воздействия на минеральные вещества, процесс активации сопровождается переходом механической энергии движения тел в молекулярное движение, которое распределяется на теплоту, свет, электрические явления, экзо- и механоэмиссию электронов и пр. [8].

Факторов, влияющих на эффективность механоактивации много: природа обрабатываемого вещества; способ воздействия на обрабатываемый материал (удар, истирание, раскалывание и т.д.); среда, в которой осуществляется обработка (воздух, вода, инертный газ, растворы ПАВ и др.); температурный режим обработки; частота приложения нагрузок, скорость действия сил, т.е. в более общем случае уровень энергонапряженности оборудования. Разберем основные из них.

Влиять на эффективность активации можно путем изменения условий, при которых она осуществляется, т.е. изменяя температуру, среду измельчения. При низких температурах процесс диспергирования усиливается, процесс активации, наоборот, снижается. Объяснением служит то, что при действии повышенных температур ускоряется наступление пластического течения частиц обрабатываемого материала [8]. При этом наиболее эффективным является повышение температуры при активации грубодисперсных материалов, т.к. в данном случае происходит неравномерный прогрев обрабатываемого материала, вследствие чего в нем создаются внутренние напряжения, способствующие разрушению материала [6].

В последнее время для того, чтобы увеличить интенсивность измельчения начали применять интенсификаторы помола, в частности поверхностно-активные вещества (ПАВ). Повышение размолоспособности материалов в присутствии ПАВ объясняют эффектом П.А. Ребиндера – снижением прочности твердого тела в результате адсорбции на его поверхности ПАВ [3, 10]. При адсорбции ПАВ на поверхности измельчаемого материала уменьшается поверхностная энергия, вследствие этого снижается граница упругости, прочность, твердость, увеличиваются размеры и количество микротрещин, что помогает снизить затраты энергии на разрушение материала [10].

По данным работ [3, 6] ПАВ также улучшает механические условия помола и резко снижает агрегирование частиц при измельчении, т.е. слипание наиболее мелких частичек измельчаемого материала и их налипания на мелющие тела измельчителя, что резко снижает его

производительность и скорость измельчения материала. Наиболее действенными ПАВ, по мнению Г.С. Ходакова [6], являются поверхностно-активные жидкости, в частности вода. Вода при малом количестве (от 0,04 до 1 %) обладает наиболее сильным из всех известных ПАВ диспергирующим эффектом.

По результатам исследований [10], введение при измельчении портландцемента 1 % сухого суперпластификатора С-3 не только интенсифицирует процесс измельчения и снижает энергозатраты, но и улучшает гранулометрический состав вяжущего. При этом суперпластификатор С-3 ускорил процесс измельчения в 1,5 – 2 раза, снизил энергозатраты на 40 – 90 %, а гиперпластификатор Melflux 2641F на 25 % превзошел результаты суперпластификатора С-3.

Однако, исследования, проведенные Г. С. Ходаковым [6] свидетельствуют о том, что введение ПАВ несколько снижает химическую активность обрабатываемых материалов. Так, в своих опытах ученый исследовал порошки клинкера, измельченные до одинаковой дисперсности (7500 см²/г) без добавок и с добавкой ПАВ (4 % спирта к весу цемента) при разной продолжительности измельчения (7 и 3 минут соответственно в эксцентриковой мельнице). Как показали рентгенографические данные, порошок сухого помола без добавок имел более высокие кристаллоструктурные нарушения. Гранулометрический состав обоих порошков был практически идентичен. Затем из полученных порошков цемента изготовляли цементное тесто и формовали образцы-кубы для определения кинетики гидратации (по количеству химически связанной воды) и прочности при сжатии цемента. Таким образом, изучалось влияние добавки ПАВ непосредственно на активность цемента. По полученным данным испытаний образцов цемента, порошок сухого помола, без добавки ПАВ имел большее количество химически связанной воды и более высокую прочность при сжатии во все исследуемые сроки твердения, чем порошок той же дисперсности, измельченный в присутствии ПАВ. Так, его прочность при сжатии на 25-30 % выше как в ранние сроки твердения, так и в поздние сроки. Из результатов исследований следует, что на активность получаемого материала существенно влияют условия измельчения (сухой помол либо в присутствии ПАВ). ПАВ улучшают гранулометрический состав обрабатываемых материалов, оказывают высокое дезагрегирующее действие при обработке неорганических материалов, снижают пластическое деформирование и тем самым значительно увеличивают интенсивность диспергирования. Однако химическая активность получаемых материалов при этом снижается. Объясняется такой эффект тем, что ПАВ адсорбируясь на поверхности измельчаемого материала препятствует проникновению предельных пластических деформаций вглубь материала, а, следовательно, снижает и объем кристаллоструктурных нарушений, вызываемых пластическим деформированием, уменьшает толщину аморфного слоя. Таким образом, структурные нарушения происходят лишь в поверхностных слоях

обрабатываемого материала. Поэтому присутствие ПАВ при проведении механической активации не рекомендуется.

Кроме того, на характеристики активированного материала большое влияние имеет тип помольного агрегата и осуществляемый в нем способ разрушения частиц [6]. Еще в 1949-1952 гг. в Таллине [11] было доказано, что обработанные в различных мельницах материалы и имеющие одинаковую удельную поверхность (по Блейну), характеризуются различными физико-химическими и технологическими свойствами. Так, в работе [12] установили, что известково-песчаные смеси на основе песка, измельченного в дезинтеграторе и шаровой мельнице до одинаковой удельной поверхности при всех прочих равных технологических условиях приготовления, имели различную прочность. Смеси из песка молотого в дезинтеграторе имели прочность до 80 % выше. Г. С. Ходаков в своей работе [6] измельчал цемент в разнотипных установках (вибрационной мельнице М-10, лабораторной шаровой, струйной и эксцентриковой) до одинаковой удельной поверхности 5000 см²/г для определения кинетики гидратации (по количеству химически связанной воды) и величины прочности гидратированных образцов цемента при сжатии. Таким образом, изучалось влияние типа измельчающего оборудования непосредственно на активность вяжущего. Для всех цементов условия приготовления и уплотнения образцов были идентичными, кроме цемента, измельченного в струйной мельнице. Для получения цементного теста нормальной консистенции его В/Ц было увеличено с 0,3 до 0,4. Тем не менее, именно цемент струйного помола оказался наиболее активным. Его быстрое схватывание ученый связывает с повышенной химической активностью зерен цемента. За ним следует цемент, измельченный в вибрационной мельнице, далее шаровой. Наименьшую активность показали образцы из цемента, обработанного в эксцентриковой мельнице. Различие прочности цемента, измельченного в вибрационной и эксцентриковой мельнице в ранние сроки твердения достигало 70 %, в отдаленные – 35 %, различие в количестве химически связанной воды – 1,7 и 0,4 % соответственно. При этом гранулометрический состав данных цементов практически не отличался. Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что наибольшим изменениям в поверхностных слоях структуры подверглись цементы струйного помола, а затем вибрационного измельчения.

Кроме того [5], при применении измельчающего оборудования ударного действия удается оперативно регулировать количество фракций различных размеров, увеличивая содержание размеров наиболее активных частиц обрабатываемого материала при помощи варьирования скорости удара.

Вышеизложенные исследования подтверждают существенное влияние на активность цементов и других материалов, конструктивных особенностей измельчителей-активаторов. В зависимости от типа оборудования и используемого в нем способа разрушения цементы

и прочие материалы могут иметь высокую дисперсность, но низкую степень структурных изменений в поверхностных слоях, и наоборот – сравнительно низкую дисперсность, но большую степень структурных нарушений. Более эффективными являются измельчители-активаторы ударного способа разрушения.

Выводы: Таким образом, механоактивация – это сложный комплексный процесс, на ход которого одновременно влияют многие факторы: пластическое и упругое деформирование, взаимодействие частиц между собой и с окружающей средой, масштабное изменение прочности, конструктивные особенности активаторов и др. Эти особенности процесса затрудняют определение задач теории измельчения. Известные законы измельчения Риттингера, Кика, Бонда, Ребиндера и др. ученых основываются на одностороннем учете какого-либо одного из указанных факторов и поэтому не подходят для объяснения получаемых экспериментальных данных при измельчении. Современная теория измельчения, главным образом, должна быть связана как с теорией прочности твердых тел, так и с физико-химией поверхностных явлений. А оценку эффективности различных помольных агрегатов целесообразнее производить не по увеличению общей поверхности вещества, а по возрастанию его активности.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Барабаш І. В. Механохімічна активація в'язучих речовин: [навч. посібник] / І. В. Барабаш. – Одеса: Астропринт, 2002. – 100 с.
2. Федоркин С. И. Физико-технологические основы механоактивации вторичного сырья в производстве строительных материалов: дис. ... доктора техн. наук: 05.23.05 / Федоркин Сергей Иванович. – Симферополь, 1999. – 389 с.
3. Нові в'язучі матеріали на основі активованих кристалічних речовин: монографія / [Дворкін Л. Й., Мироненко А. В., Доманський Г. В. та ін.]: під ред. Л. Й Дворкіна. – Рівне: Вид-во РДТУ, 2000. – 177 с.
4. Михеенков М. А. Особенности механической активации гипса в условиях динамического прессования / М. А. Михеенков // Исследовано в России: электронный журнал. – 2004. – № 127. – С. 1342–1352.
5. Липилин А. Б. Селективная дезинтеграторная активация портландцемента (СДАП) / А. Б. Липилин, Н. В. Коренюгина, М. В. Векслер // Строительные материалы. – 2007. – № 7. – С. 74–76.
6. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов / Г. С. Ходаков. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с.
7. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства): [учеб. для вузов]. – 3-е изд., перераб. и доп. / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

8. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Новосибирск: “Наука”, 1986. – 305 с.

9. Молчанов В. И. Активация минералов при измельчении / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.

10. Влияние ПАВ (суперпластификаторов и пенообразователей) на размолоспособность портландцемента и наполнителей / [В. Г. Хозин, О. В. Хохряков, М. И. Якупов, Н. М. Красникова, И. Р. Сибгатуллин] // Науковий вісник будівництва: збірник наукових праць. – Вип. 59. – Харків, ХДТУБА, ХОТВ, АБУ, 2010. – С. 78-90.

11. Энциман К. Биологическое влияние механически активированной воды / К. Энциман, И. Хинт // Универсальная дезинтеграторная активация: сборник научных статей. – Талинн: “Валгус”, 1980. – С. 50 – 55.

12. Хинт И. А. О принципиальных проблемах механической активации / И. А. Хинт // Научно-информационный сборник СКТЬ “Дезинтегратор”. – [2-е изд.]. – Талинн: “Валгус”, 1980. – С. 36 – 52.