

УДК 625.855

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ

**А.И. Траутвайн, ст. преп., к.т.н., В.В. Ядыкина, профессор, д.т.н., Белгородский  
государственный технологический университет имени В.Г. Шухова, Россия**

*Аннотация.* Рассмотрены зависимости степени измельчения различных материалов от времени помола в различных мельницах, концентрации активных центров от удельной поверхности материалов. Отмечено улучшение взаимодействия активированных минеральных порошков с битумом по сравнению с неактивированными.

*Ключевые слова:* минеральный порошок, мельницы, реакционная способность, удельная поверхность, активность.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РЕЖИМІВ ПОДРІБНЕННЯ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ МІНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКУ

**А.І. Траутвайн, ст. викл., к.т.н., В.В. Ядикіна, професор, д.т.н.,  
Белгородський державний технологічний університет імені В.Г. Шухова, Росія**

*Анотація.* Розглянуто залежності ступеня подрібнення різних матеріалів від часу помелу в різних млинах, концентрації активних центрів від питомої поверхні матеріалів. Відзначено поліпшення взаємодії активованих мінеральних порошків з бітумом у порівнянні з неактивованими.

*Ключові слова:* мінеральний порошок, млини, реакційна здатність, питома поверхня, активність.

## STUDY OF GRINDING MODES EFFECT ON REACTIVITY FEATURE OF MINERAL POWDER

**A. Trautvain, senior lecturer, Candidate of Technical Science, V. Yadykina,  
Full Professor, Doctor of Technical Science, Belgorod State Technological University  
after V. Shukhov, Russia**

*Abstract.* The dependences of the degree of crushing of various materials in various grinding mills, the concentration of active centers on the surface of specific materials are considered. The improvement of interaction of mineral powders activated with bitumen in comparison with unactivated ones is pointed out.

*Key words:* mineral powder, mill, reactivity, surface area, activity.

### Введение

Развитие хозяйства Российской Федерации сопровождается увеличением транспортных перевозок и требует качественного улучшения работы транспортного комплекса, важной частью которого являются автомобильные дороги.

Крупнейшим потребителем автомобильного транспорта является агропромышленный

комплекс, на долю перевозок которого приходится свыше 82,4 % грузов, поэтому органической частью программы развития хозяйства страны являются меры по значительному увеличению объёмов дорожного строительства.

Решение данной задачи зависит от внедрения научно-технического прогресса, научной организации труда, новых высокопроизводительных машин и механизмов, широкого

применения местных строительных материалов и отходов промышленности.

Повышение качества дорожно-строительных материалов, входящих в состав битумо-минеральных смесей и прежде всего в асфальтобетоны, является важным условием повышения эффективности дорожного строительства. Одним из важных компонентов асфальтобетона является минеральный порошок, который в настоящее время получают преимущественно путем измельчения известняков или доломитов, содержащих не более 5 % примесей глины.

В настоящее время важнейшей задачей является использование местных минеральных материалов в качестве заполнителей и наполнителей для производства асфальтобетона. Однако имеющееся сырье зачастую не отвечает нормативным требованиям, что вынуждает использовать различные технологии его обработки, которые могли бы улучшить качество готовой продукции.

#### Анализ публикаций

Анализ литературных данных показал, что одним из основных параметров, по которым необходимо исследовать поверхность минеральных порошков и контролировать изменение ее характеристик в реальных процессах, являются кислотно-основные свойства, которые во многом определяют реакционную способность твердого тела [1–5]. В работе [6] обоснована возможность достаточно активного взаимодействия поверхности кислых минеральных материалов, за счет наличия активных адсорбционных центров на ней, с молекулами органических веществ, содержащихся в вяжущем.

Процессы взаимодействия связаны, главным образом, с поверхностными явлениями, учитывая которые, формируются представления о путях регулирования свойств и процессов взаимодействия структурированных дисперсных систем [7–8]. Поэтому представляло интерес изучение влияния изменений характеристик минерального порошка, происходящих в процессе помола.

Работа была выполнена в рамках проекта стратегического развития БГТУ имени В.Г. Шухова №2011-ПР-146.

#### Цель и постановка задачи

Цель работы – установить характер влияния механоактивации в различных помольных агрегатах на реакционную способность дисперсного кремнеземсодержащего сырья.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- исследовать эффективность измельчения кремнеземсодержащего сырья в различных помольных агрегатах с точки зрения изменения его удельной поверхности, гранулометрического состава и концентрации активных поверхностных центров;
- установить взаимосвязь между концентрацией активных центров измельчаемых материалов и их удельной поверхностью при помоле в различных агрегатах.

#### Исследование реакционной способности минеральных порошков при помоле

Минеральные порошки для строительных материалов обычно получают путем помола, и только небольшой процент сырья может применяться в изначальном виде, поэтому значительный интерес представляет получение наиболее реакционноспособных наполнителей при помоле в различных мельницах.

Одним из основных параметров, влияющих на эффективность помола и отличающим мельницы друг от друга, является способ воздействия мелющих тел на материал: раздавливание (сжатие куска), излом (изгиб), раскалывание (эквивалентно растяжению), истирание и удар.

Поэтому можно предположить, что принцип измельчения материалов в различных мельницах может по-разному повлиять на дисперсность, гранулометрический состав, форму и шероховатость поверхности частиц, концентрацию активных поверхностных центров и количество аморфной фазы получаемых минеральных порошков (рис. 1).

По существу, измельчение – это образование новых поверхностей. Различные твердые материалы, в зависимости от их физических свойств, при измельчении в аналогичных условиях с затратой одинакового количества энергии дают продукты, характеризующиеся различной степенью дисперсности и реакционной способности.

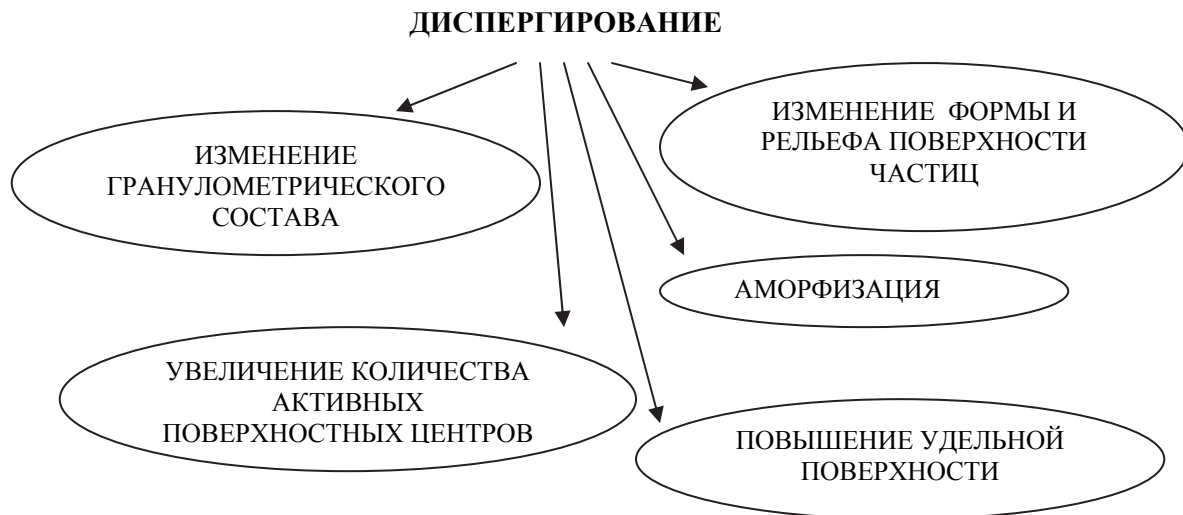


Рис. 1. Основные параметры, характеризующие реакционную способность порошков при помоле

В качестве объектов исследования использовали дисперсное техногенное сырье Курской магнитной аномалии (КМА) из кварцитопесчаника и отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (ММС). Для сравнения – кварцевый песок Разуменского месторождения и отсев дробления гранита Павловского карьера. Размер частиц диспергируемого сырья не превышал 1,25 мм. Измельчение производили в семи помольных агрегатах: четырех лабораторных (шаровой, шаровой планетарной, вибромельнице, вибрационном истирателе) и трех промышленных мельницах (шаровой, струйной противоточной мельнице, центробежном помольно-смесительном агрегате (ЦПСА)).

При выполнении работы применяли комплекс современных методов исследований. Величину удельной поверхности исследовали на приборе Товарова и методом БЭТ. Гранулометрический анализ распределения частиц проводили на лазерном анализаторе частиц Microsizer. Активность поверхности материалов характеризовали количеством кислотных брэнстедовских центров, которые определяли титриметрически.

Активирующая способность помольных агрегатов оценивалась по изменению концентрации активных кислотных центров Брэнстеда на их поверхности, так как, согласно современным работам в области химии поверхности и строительного материаловедения, именно они оказывают наиболее существенное влияние на взаимодействие с вяжущими.

Исследования, проведенные с помощью лазерного анализатора частиц Microsizer, показали, что порошки, измельченные в шаровой планетарной, шаровой, вибромельнице и центробежном помольно-смесительном агрегате, имеют довольно широкий диапазон распределения частиц, причем наблюдаемые на них максимумы и минимумы зафиксированы в аналогичных друг другу областях; в то время как тонкомолотые наполнители, измельченные в вибрационном истирателе, показывают высокое содержание частиц в диапазоне от 18,2 до 75 мкм, а в струйной противоточной мельнице – от 1,64 до 12,2 мкм.

Таким образом, материалы, измельченные в струйной противоточной мельнице и вибрационном истирателе, в которых реализуется в основном лишь один способ воздействия мелющих тел на материал (ударный и истирающий соответственно), характеризуются довольно узкой гранулометрией.

Установлено, что размол исследуемых материалов происходит по-разному (рис. 2).

Самой высокой размолоспособностью во всех мельницах обладают отходы ММС, самой низкой – кварцевый песок, что согласуется с результатами ранее проведенных исследований. Степень измельчения в различных мельницах также не одинакова.

Максимальное значение удельной поверхности для отходов ММС, помол которых осуществлялся в ЦПСА, составляет 790, в шаровой планетарной мельнице – 730, в струйной

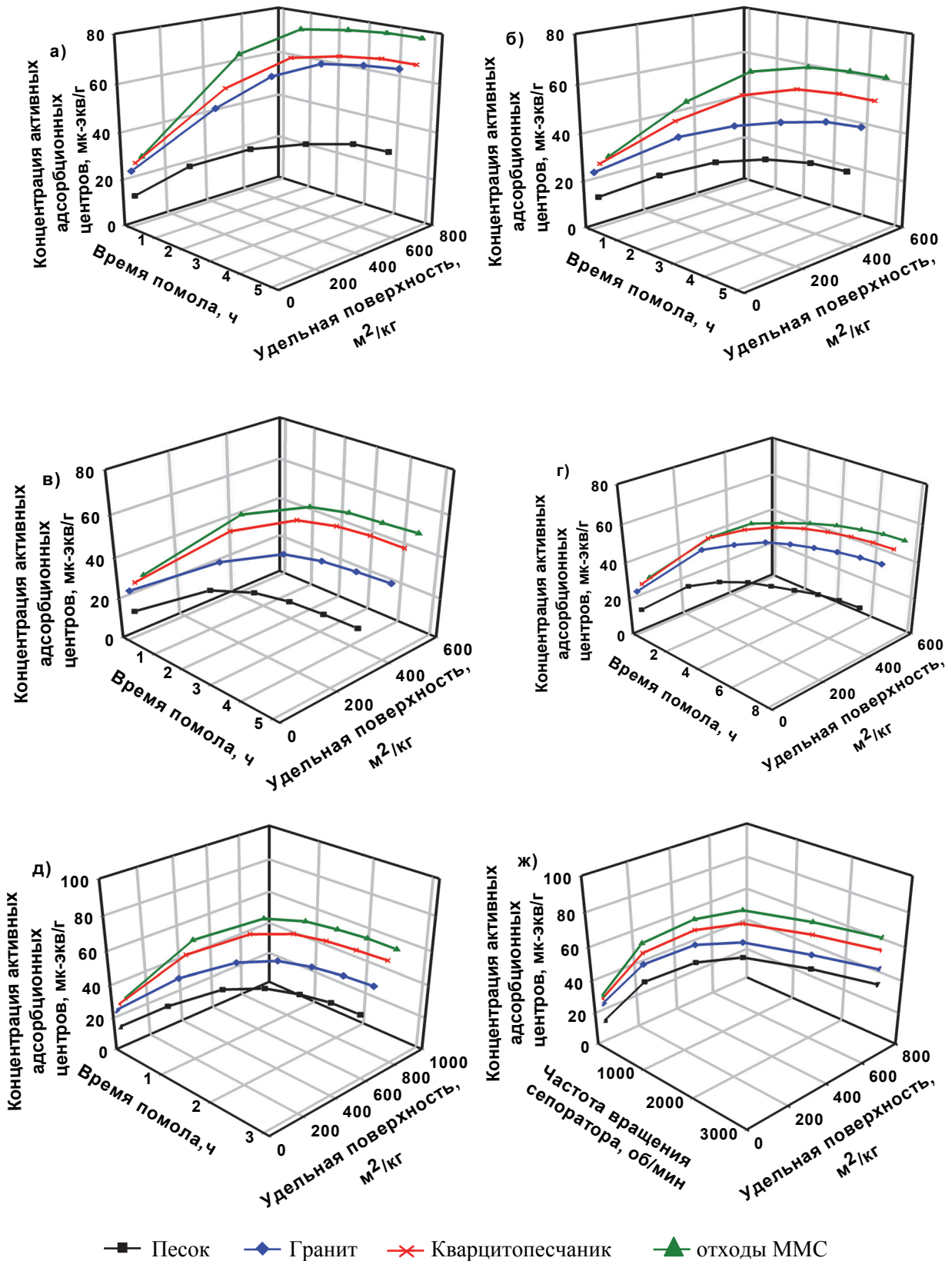


Рис. 2. Зависимости величины удельной поверхности и концентрации активных адсорбционных центров минеральных порошков от времени помола в различных мельницах: а – шаровая планетарная; б – вибромельница; в – вибрационный истиратель; г – шаровая лабораторная; д – ЦПСА; ж – струйная противоточная

противоточной – 660, в шаровой промышленной мельнице – 610, в шаровой лабораторной мельнице – 540, в вибромельнице – 530, в вибрационном истирателе – 510 м<sup>2</sup>/кг. Поэтому, с точки зрения величины удельной поверхности, наиболее эффективными мельницами являются шаровая планетарная и ЦПСА.

Исходя из предположения, что реакционная способность тонкоизмельченных материалов не может быть связана только с уменьшением размера частиц, исследовали изменение концентрации активных адсорбционных центров на поверхности порошков. Из представленных результатов (рис. 2, 3) видно, что с повышением тонкости помола происходит рост количества активных центров. Однако эта тенденция наблюдается до определенной величины удельной поверхности, после чего процесс значительно замедляется. При дальнейшем помолу удельная поверхность порошка сохраняется стабильной, а при длительном измельчении возможно даже ее снижение, вызываемое образованием, в результате агломерации, молекулярно плотных структур, устойчивых к внешним воздействиям. Наступление момента истинной агломерации тонкодисперсного материала, который фиксируется по резкому замедлению прироста удельной поверхности, зависит, в первую очередь, от величины приложенной вносимой в систему механической энергии.

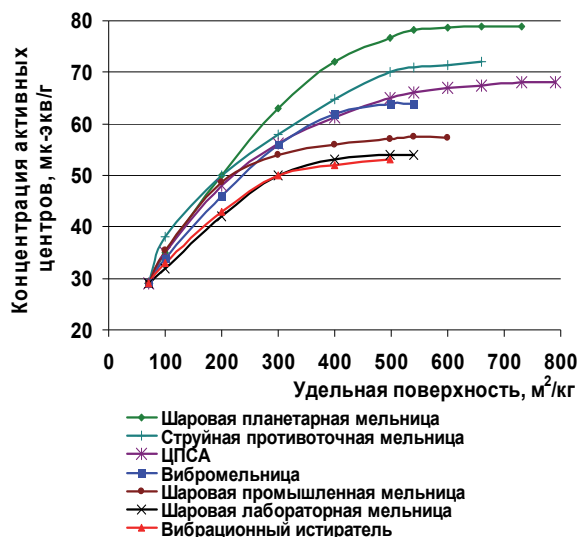


Рис. 3. Зависимость концентрации активных центров от удельной поверхности отходов ММС, измельченных в различных мельницах

Поскольку энергозатраты на помол минеральных материалов весьма высокие, при использовании свежеразмолотого материала важно определить рациональные значения удельной поверхности наполнителя, выше которых активность его поверхности возрастает незначительно; следовательно, дальнейший помол не целесообразен.

На рис. 3 представлены зависимости концентрации активных поверхностных центров от удельной поверхности отходов ММС, измельченных в различных помольных агрегатах. Интенсивный рост величины удельной поверхности при диспергировании отходов ММС в шаровой планетарной мельнице наблюдается в течение 4 ч, когда тонкость помола составляет 700 м<sup>2</sup>/кг, а величина концентрации активных центров достигает своего предела уже после 2 ч измельчения, что соответствует величине удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг. При этом значении на поверхности формируется наибольшее количество изолированных гидроксильных групп, которм и обеспечивают ей максимальную активность. При помолу в ЦПСА рациональное значение удельной поверхности, при которой достигается ее максимальная активность, составляет 600, в струйной противоточной – 500, в вибромельнице – 400, в шаровой лабораторной и вибрационном истирателе – 350, в шаровой промышленной мельнице – 300 м<sup>2</sup>/кг. Таким образом, величина  $S_{уд}$  не является объективным показателем активности дисперсного материала.

В связи с тем, что в процессе механической обработки происходит накопление энергии в измельчаемом материале, которая, в свою очередь, приводит к разрыву связей и образованию свободных гидроксильных групп за счет адсорбции фрагментов молекул воды, количество активных адсорбционных центров будет зависеть от таких условий механической обработки, как способ воздействия мелющих тел на измельчаемый материал, интенсивность, продолжительность механического воздействия. Решающее значение при этом имеет различный механизм создания напряжений, возникающих в тех или иных измельчающих устройствах.

Анализ графиков (см. рис. 2, 3) показал, что наибольшей активирующей способностью обладают шаровая планетарная и струйная противоточная мельницы, в результате по-

мола в которых концентрация активных центров увеличивается в среднем в 2,7 и 2,8 раза, наименьшей – вибрационный истиратель и шаровая мельница (лабораторного и промышленного типа). Увеличение активности при помоле в них составляет 1,8–2 раза.

На поверхности кремнеземсодержащих порошков, активированных ударным напряжением (в струйной и шаровой планетарной мельницах), образуется высокая концентрация протонодонорных центров, которая достигает, например, при помоле отходов ММС до удельной поверхности, равной 400 м<sup>2</sup>/кг, значений 65 и 73 мк-экв/г соответственно. В то время как концентрация активных центров на поверхности минеральных порошков сопоставимой тонкости помола, измельченных в вибрационном истирателе и шаровой мельнице, составляет 55 мк-экв/г. Из исследуемых материалов максимальное значение концентрации активных центров образуется на поверхности отходов ММС при помоле в шаровой планетарной мельнице (79 мк-экв/г), минимальное – на поверхности кварцевого песка, измельченного в вибрационном истирателе (23 мк-экв/г). При этом лучше всего активации подвергается песок, так как концентрация активных центров на его поверхности увеличилась в 4,4 раза и составила 47 мк-экв/г при помоле в шаровой планетарной мельнице и в 2,2 раза – при измельчении в вибрационном истирателе (23 мк-экв/г). Хуже всего активируется гранит, количество брэнстедовских центров на поверхности которого возрастает не более чем в 1,6 раза при его помоле в шаровой промышленной мельнице. Только в шаровой планетарной мельнице исследуемый показатель увеличился в 2,9 раза. При этом число адсорбционных центров на поверхности как гранита, так и кварцевого песка, значительно ниже, чем на поверхности других исследуемых материалов.

### Выводы

Показано, что порошки, измельченные в шаровой планетарной, шаровой, вибромельнице и центробежном помольно-смесительном агрегате, имеют довольно широкий диапазон распределения частиц. Материалы, помол которых осуществлялся в струйной противоточной мельнице и вибрационном истирателе, в которых реализуется в основном лишь один способ воздействия мелющих тел на

материал (ударный и истирающий соответственно), характеризуются довольно узкой гранулометрией.

Установлено, что размол кремнеземсодержащего сырья происходит по-разному. Самой высокой размолоспособностью обладают отходы ММС и кварцитопесчаник при помоле в центробежном помольно-смесительном агрегате и шаровой планетарной мельнице, минимальной – кварцевый песок и гранит, измельчаемые в вибрационном истирателе и шаровой мельнице.

Анализ помольного оборудования показал, что наибольшей активирующей способностью обладает шаровая планетарная и струйная противоточная мельницы, в которых реализуется ударный принцип измельчения. В результате помола в них концентрация протонодонорных центров увеличивается в диапазоне от 4,4 до 2,1 раза, наименьшей – вибрационный истиратель и шаровая мельница. Увеличение активности при помоле в них составляет 2,4–1,6 раза. Из исследуемых материалов максимальное значение величины концентрации активных центров достигается на поверхности отходов ММС при помоле в шаровой планетарной мельнице (79 мк-экв/г), минимальное – кварцевого песка, измельченного в вибрационном истирателе (23 мк-экв/г).

### Литература

1. Комохов П.Г. Модифицированный цементный бетон, его структура и свойства / П.Г. Комохов, Н.Н. Шангина // Цемент и его применение. – 2002. – № 1. – С. 43–46.
2. Комохов П.Г. Нанотехнология, структура и свойства бетона / П.Г. Комохов // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: Третья международная научно-практическая конференция. – Ростов-на-Дону, 2004. – Т. 1. – С. 265–267.
3. Айлер Р. Химия кремнезема: [пер. с англ.] / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с.
4. Комохов П.Г. Управление свойствами цементных смесей природой наполнителя / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, Н.Н. Шангина, А.П. Лейкин // Известия вузов. Строительство: научно-теоретический журнал. – 1997. – № 9. – С. 51–54.
5. Шангина Н.Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учётом донорно-акцепторных свойств

- поверхности наполнителей и заполнителей: автореф. дис. на соискание ученой степени докт. техн. наук: спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Н.Н. Шангина. – Санкт-Петербург, 1998. – 45 с.
6. Ядыкина В.В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья: монография / В.В. Ядыкина. – М.: Изд-во АСВ, 2009. – 374 с.
7. Лесовик Р.В. Активация наполнителей композиционных вяжущих / Р.В. Лесовик // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова: научно-теоретический журнал. – 2009. – №1. – С. 87–89.
8. Строкова В.В. Анализ органоминеральных композитов с учетом генезиса и размерных уровней минерального сырья / В.В. Строкова, И.В. Жерновский, А.О. Лютенко, М.С. Лебедев // Вестник Белгородского государственного технологического университета имени В.Г. Шухова: научно-теоретический журнал. – 2009. – №2. – С. 28–32.

Рецензент: Е.Б. Угненко, профессор, д.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 8 апреля 2013 г.

---