

ФЕНОМЕН АКТИВАЦИИ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ В ДЕЗИНТЕГРАТОРЕ

В.И. ГОЛИК, доктор техн. наук, профессор, Центр геофизических исследований Владикавказского научного центра РАН и правительства Республики Северная Осетия-Алания, О.Н. ПОЛУХИН, доктор техн. наук, профессор, ректор, Белгородский государственный университет, В.Х. ДЗАПАРОВ, канд. техн. наук, доцент, Северо-Кавказский государственный технологический университет

В статье подробно рассказано о новой технологии активации свойств вяжущих, отмечено, что наибольший интерес представляет феномен изменения свойств композитных вяжущих в процессе активации.



Голик Владимир Иванович



Полухин Олег Николаевич



Дзапаров Вячеслав Хаматканович

В строительной, горной и других отраслях народного хозяйства используют вяжущие вещества, измельченные до удельной поверхности частиц размером до 10 мкм – 600–4000 см²/г. Это относится к тампонажным материалам, глинопорошкам, утяжелителям, некоторым химическим реагентам и к хвостам добывающей, металлургической, химической и энергетической отраслей промышленности, обычно представляющим собой малоактивные и трудноперерабатываемые вещества.

Для их использования необходимо тонкое диспергирование и многокомпонентное смешивание, а иногда и перевод в химически активное состояние.

Наиболее эффективным является использование механической активации в дезинтеграторе, обладающей преимуществами [1]:

- малые капитальные вложения и энергетические затраты;
- гибкость, широкий диапазон регулирования и универсальность технологических процессов;
- мобильность оборудования;
- совмещение процессов диспергирования и гомогенизации материалов.

С середины прошлого века известно, что обработка в аппарате со скоростью соударения частиц более 160 м/с создает феномен глубокой активации материалов за счет высокой кинетической энергии [2].

Для приготовления твердеющих смесей в качестве вяжущего используют преимущественно портландцемент. Он является дефицитным и дорогостоящим, поэтому заменяется местными материалами: шлаками, золой, шламами и т.п.

Активность материалов повышается при обработке их в аппаратах — активаторах. В процессе обработки минерального сырья в частицах накапливается энергия деформации,



которая реализуется в процессе измельчения материала и в последующих технологических процессах. Влияние механической активации материала после прекращения механической обработки не остается постоянным, а убывает во времени.

Эффект механической активации материала проявляется в дезинтеграторе или в мельнице ударно-отражательного действия при скорости от 70 до 150 м/с и при времени обработки от 50 до 500 с.

Дезинтеграторы применяют для улучшения качества веществ, в том числе малоактивного сырья и отходов производства. Свойства материалов изменяются в процессе их разрушения по поверхностям слайности под действием ударов и измельчения по границе разделов фаз. Сепарирование фаз из отработанных в дезинтеграторах веществ упрощается, а качество продукции изменяется. В связи с недостаточной стойкостью рабочих органов пока активируют материалы малой и средней крепости.

В традиционных мельницах возможности измельчения ограничены условием, согласно которому центробежная сила в барабане мельницы не должна превышать силу тяжести, иначе процесс прекращается. Поэтому энергетическое воздействие высоких порядков в мельнице создать невозможно [3].

В дезинтеграторах, использующих силы инерции при высоких скоростях вращения и быстро следующих друг за другом ударами, при меньших затратах энергии достигается более

высокий уровень активации. При скорости удара более 250 м/с вещество приобретает новые технологические свойства. Материал измельчается и активируется лопатками, закрепленными на роторах, посаженных на валы двух электродвигателей. Роторы вращаются с суммарной линейной встречной скоростью до 450 м/с. Критерием для оценки возможностей дезинтегратора служит выход фракций — 0,08 мм. Выход 40-60% такой фракции в дезинтеграторе обеспечивается при размоле с суммарной встречной скоростью обработки уже около 100 м/с.

В новой технологии наибольший интерес представляет феномен изменения свойств композитных вяжущих в процессе активации.

В условиях высокой температуры наиболее стоек цементный камень, состоящий из низкоосновных гидросиликатов или гидрогранатов с содержанием 1,6-2 моля кремнезема. На ранней стадии твердения цемента возникает необходимость ускорить растворимость компонентов тампонажного материала в зависимости от очередности реакций гидратации. Эту задачу решается обработкой в дезинтеграторной установке.

Исследование влияния дезинтеграторной активации при различных режимах на процессы твердения нескольких композиций: цемент — зола, известь — кремнегель, известь — зола, известь — диатомит показало, что концентрация гидроксида кальция в жидкой фазе после 3-4 ч гидратации при температуре 75°C различна не только для разных смесей, но и для смеси одного и того же состава в зависимости от режима их обработки в дезинтеграторе в сухом виде.

Так, для цемента, не прошедшего активацию, концентрация извести в жидкой фазе цементного раствора в конце схватывания составляет 760 мг/л, что близко к ее насыщенному раствору. При дезинтеграторной активации картина изменяется, и остаточная концентрация извести при частоте вращения роторов дезинтегратора 6000 об/мин составляет 470 мг/л, а при 12000 об/мин — 180 мг/л.

Это говорит о том, что дезинтеграторная обработка кремнеземсодержащих веществ повышает скорость связывания извести в начальной стадии гидратации.

В смеси цемент (50%) + зола (50%) неактивированный состав гидратируется медленно, концентрация извести в жидкой фазе равна 710 мг/л. При активации в режимах от 6000 до 12000 об/мин остаточная концентрация извести уменьшается, соответственно, до 160 и 210 мг/л.

Это позволяет утверждать, что при твердении активированных составов термодинамически устойчивые низкоосновные гидросиликатные соединения образуются в ранние сроки твердения. Это явление можно рассматривать как общую закономерность, присущую не только вяжущим материалам [4].

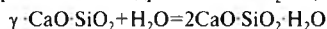
Если при гидратации вяжущих в определенных термобарических условиях из-за кинетических и диффузионных ограничений образуются лишь метастабильные гидраты, которые переходят в термодинамически устойчивые при более высоких температурах или через продолжительные промежутки времени, то механическая активация матери-

алов позволяет получать термодинамически устойчивые фазы в ранние сроки твердения.

С точки зрения термодинамики свободная энергия гидратации равна разности свободных энергий исходных и конечных продуктов. Чем меньше свободная энергия образования исходных безводных вяжущих веществ, тем больше свободная энергия процесса гидратации.

Механохимическая активация увеличивает свободную энергию твердого вяжущего, что снижает величину стандартной свободной энергии образования безводного вяжущего.

Термодинамика реакции гидратации шлака $\gamma - C_2S$ с образованием гидросиликата $C_2SH(A)$:



Свободная энергия реакции с использованием неактивированного материала:

$$\Delta Z_{\text{реак}} = \Delta Z_{C_2SH(A)} - \Delta Z_{\gamma-C_2S} - \Delta Z_{H_2O}$$

Гидратация активированного материала сопровождается образованием гидратов с теми же термодинамическими свойствами.

При этом свободная энергия реакции с использованием активированного материала:

$$\Delta Z'_{\text{реак}} = \Delta Z_{C_2SH(A)} - \Delta Z'_{\gamma-C_2S} - \Delta Z_{H_2O}$$

Разность свободных энергий необработанного и обработанного безводного вяжущего достигает:

$$\Delta Z_{\text{реак}} - \Delta Z'_{\text{реак}} = 93,4 \text{ кДж/моль.}$$

Состав гидратных фаз при взаимодействии вяжущих с водой определяется растворимостью и диффузионными характеристиками образующихся при гидратации и гидролизе ионов. При гидратации силикатных вяжущих в жидкую фазу переходят ионы кальция и кремнекислот. Последние быстро полимеризуются и образуют ионы. Соотношение концентраций ионов кальция и кремнекислот в растворе независимо от состава исходного вяжущего всегда значительно превышает единицу, что предопределяет вероятность возникновения первичных гидратных фаз с повышенной основностью.

Чем крупнее мицеллы SiO_2 , тем более неоднороден состав образующихся гидросиликатов кальция. На поверхности находятся гидросиликаты повышенной основности, в центральной зоне — нулевой. Между ними располагаются гидросиликаты с переменным соотношением CaO и SiO_2 .

Отщепление ионов кальция от кристаллической структуры вяжущего происходит под действием полярных молекул воды, тогда как разрыв связей SiO_2 и CaO для образования гидросиликатных фаз требует затрат энергии активации.

Чем крупнее частицы кремнекислоты, тем неоднороднее состав гидросиликатов кальция, тем большую роль играют диффузионные процессы и более энергоёмка «подготовка» частиц кремнекислоты к взаимодействию с ионами кальция.

Экспериментальные исследования проводились на тампонажных цементах и металлургических шлаках.

Механоактивация синтетического шлака при соударении частиц со скоростью 160 м/с резко усилила гидратацию



минералов при температуре 20°C. Величина пиков, характерных для $\gamma - C_2S$, существенно снизилась, что свидетельствует о его гидратации при активации в дезинтеграторе даже при нормальных условиях.

Механохимическая активация ускоряет образование гидрогранатов, причем появляется более высококремнеземистый гидрогранат, содержащий $C_2AS_{0,6}H_{4,8}$. Одновременно растет интенсивность отражений брусита $Mg(OH)_2$, который в активированных образцах появляется при 50°C.

Для подтверждения влияния механической активации в дезинтеграторе на скорость образования гидратных фаз исследован бесклинкерный цемент на основе шлака

($\gamma - C_2S$ до 80%) и твердевший в интервале температур 50-250°C при давлении 50 МПа. Фазовый состав цементного камня представлен тоберморитом, коонолитом и гидрогранатами.

При твердении активированного бесклинкерного цемента коонолит образовался при температуре 160°C уже через сутки, тогда как в камне из неактивированного вещества при этих же температурных условиях он появился в составе продуктов твердения только через 6 месяцев.

Интенсивное диспергирование частиц вяжущих и разрыв связей при активации в дезинтеграторе приводит к уменьшению стадийности возникновения гидратных образований, ускоряет и облегчает образование термодинамических фаз. Эти процессы могут быть использованы с получением экологического и экономического эффекта.

Библиографический список

1. Голик В.И. Концептуальные подходы к созданию мало- и безотходного горнорудного производства на основе комбинирования физико-технических и физико-химических геотехнологий // Горный журнал, № 5, 2013, с. 32-37.
2. Хинт И.А. УДА-технология: проблемы и перспективы. – Таллин, 1981.
3. Бубнов В.К., Голик В.И., Капканщиков А.М. и др. // Актуальные вопросы добычи цветных, редких и благородных металлов. – Акмола, 1995.
4. Голик В.И. Охрана окружающей среды утилизацией отходов горного производства / В.И. Голик, И.Д. Алборов, Т.Ф. Цюгов. ИПО СОИГСИ. 2010.



БЕЛГОРОДСКАЯ ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА

» БЕЛЭКСПОЦЕНТР

11 - 13 марта 2015

Межрегиональные
специализированные выставки

БЕЛЭКСПОСТРОЙ
ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ И
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА. ЖКХ

Т./ф.: (4722) 58-29-40, 58-29-48, 58-29-65, 58-29-41

E-mail: belexpo@mail.ru; www.belexpocentr.ru; г. Белгород, ул. Победы, 147а