

8. "Литопласт И" ТУ 5743-049-58042865-2010, "Литопласт АИ" ТУ 5743-061-58042865-2011, Новомосковск, Россия.

© Кравченко В.П., Ганкевич В.Ф., Москальова Т.В., 2017

*Надійшла до редколегії 04.12.2017 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н В.П. Надутим*

УДК 622.73

В.Ю. ШУТОВ,
К.А. ЛЕВЧЕНКО, канд. техн. наук,
Н.Г. КАБАКОВА, Л.А. ШАТОВА
(Украина, Днепр, Государственное ВУЗ "Национальный горный университет")

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ВО ВРЕМЕНИ

Механоактивация – активирование твердых веществ их механической обработкой. Измельчение в ударном, ударностирающем или истирающем режимах приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны поверхности, фазовым превращениям и даже аморфизации кристаллов, что влияет на их химическую активность, поэтому можно говорить, что механоактивация – процесс образования вещества с большей химической активностью, вследствие предварительной механической обработки [1].

Понятие "механоактивация" введено в литературу А. Смекалом [2]. Этот процесс определяется как изменение энергетического состояния, физического строения и химических свойств минеральных веществ под действием механических сил при диспергировании, причем изменение энергетического состояния относится к гетерофазной системе, твердые компоненты которой подвергались механическому воздействию. Введение в определение механоактивации энергетического состояния системы открывает возможность математического выражения и количественной оценки активации: механоактивация численно равна изменению свободной энергии системы под действием механических сил.

Часть механической энергии, подведенной к твердому телу во время активации, усваивается им в виде новой поверхности, линейных и точечных дефектов. Следствия механохимической активации [3] проявляются в улучшении механических свойств материалов (снижение пористости, повышение прочности и улучшение пластических свойств и др.), повышении реакционной способности твердых реагентов, снижении температуры спекания продуктов помола и др.

Одно из главных положений механоактивации заключается в том, что механоактивация может быть без измельчения, но измельчения не может быть без активации. Отсюда следует, что, во-первых, нельзя разделить измельчение и активацию: любое измельчение есть активация, так как под действием внешних сил увеличивается запас энергии измельчаемого вещества хотя бы за счет уве-

личения поверхностной энергии; во-вторых, любой измельчающий аппарат является механоактиватором. Помол в любом аппарате даёт активацию обрабатываемого материала в большей или меньшей степени.

Механоактивация происходит, когда скорость накопления дефектов превышает скорость их исчезновения. Это реализуется в энергонагружаемых аппаратах: центробежных, планетарных и струйных мельницах, дезинтеграторах, в которых сочетаются высокая частота и сила механического воздействия [2].

Активация измельчением как новый способ ускорения физико-химических процессов находит все более широкое применение. Она уже вышла из рамок лабораторных исследований и используется как средство ускорения технологических процессов или как способ изменения технологических параметров режима обработки минерального сырья.

Активация измельчением находит применение при решении вопросов комплексного использования минеральных ресурсов и снижения вредного воздействия продуктов переработки промышленности на окружающую среду. В частности, это может быть утилизация отходов производства и ликвидация отвалов; очистка сточных вод с улавливанием на активированной поверхности ценных (и вредных) компонентов; облагораживание торфа, угля и горючих сланцев перед сжиганием с одновременным извлечением металлов, серы и других ценных компонентов; замена обжига сульфидных и мышьяксодержащих концентратов безобжиговым процессом, основанным на механоактивации [4].

Утилизация доменных шлаков, скапливающихся в отвалах, позволяет решить экологические проблемы промышленных регионов Украины и одновременно расширяет сырьевую базу производства строительных материалов – шлакощелочных вяжущих веществ. Эти материалы по условиям твердения и водостойкости продукта являются гидравлически активными и получают в результате смешивания молотого гранулированного шлака с растворами соединений щелочных металлов, либо совместного помола шлака с малогигроскопичными щелочными компонентами [5]. Сырьевая база производства шлакощелочных бетонов практически неограниченна за счет использования шлаков различных технологических процессов черной и цветной металлургии: доменных, электротермофосфорных, мартеновских, конверторных, алюмотермического производства и др.

Цель работы – исследование возможности механоактивации доменных шлаков разного срока хранения.

Доменный шлак является побочным продуктом при доменном процессе производства чугуна. Сырьевая шихта для выплавки чугуна состоит из железной руды, кокса и флюса (известняк, доломит и другие материалы). Шлак воздушного охлаждения охлаждается медленно и приобретает кристаллическую структуру. После дробления этот шлак может использоваться в качестве строительных материалов. Огненно-жидкий доменный шлак гранулируется в короткое время по схеме мокрой или полусухой грануляции и отвердевает в виде стеклообразных гранул. Благодаря такой минералогической структуре гранулированные шлаки проявляют наиболее высокие латентные гидравлические свой-

ства, что позволяет использовать их в качестве эффективной гидравлической добавки при производстве цемента [6]. В работах [3, 7] установлено улучшение вяжущих свойств измельченных строительных материалов: технический глинозем, мулито-корундовый шамот, цемент, шлак, формовочный гипс. В диапазоне удельной поверхности измельченного цемента $S_{уд} = 0,4-0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ наблюдается уменьшение растекаемости, увеличение пластической вязкости и сокращение в 1,5-2 раза сроков схватывания цементного раствора

На физическое состояние и химические свойства материала при активации большое влияние имеют несколько факторов, среди которых важнейшие – дисперсность измельчаемого вещества и сроки хранения.

Экспериментальные исследования проводились по активации шлаков Металлургического комбината им. Ильича (г. Мариуполь). Рассматривались доменные и гранулированные шлаки разной исходной крупности и сроков хранения. В табл. 1 и на рис. 1 приведены гранулометрические составы четырех исследуемых материалов.

Таблица 1

Гранулометрический состав металлургических шлаков

| Класс крупности, мм | Шлак доменный $\gamma, \%$ | Шлак доменный лежалый $\gamma, \%$ | Гранулированный шлак $\gamma, \%$ | Граншлак лежалый, $\gamma \%$ |
|---------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| +10,0 | 0,5 | 24,1 | 16,0 | 6,7 |
| -10,0+5,0 | 4,2 | 17,5 | 4,4 | 7,0 |
| -5,0+3,0 | 7,5 | 9,9 | 3,9 | 13,1 |
| -3,0+1,0 | 32,9 | 15,1 | 14,7 | 31,4 |
| -1,0+0,45 | 33,7 | 12,3 | 26,6 | 25,3 |
| -0,45+0,25 | 15,4 | 9,9 | 16,8 | 11,8 |
| -0,25+0,15 | 3,4 | 5,9 | 8,9 | 3,1 |
| -0,15 | 2,4 | 5,3 | 8,7 | 1,4 |

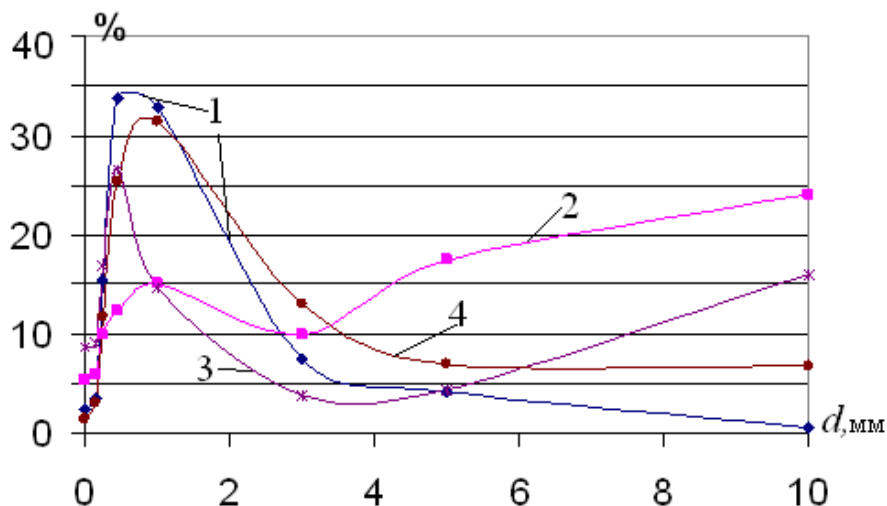


Рис. 1. Гранулометрический состав проб шлаков

С увеличением содержания в шлаковых цементах доменного (и гранулированного) шлака свойства бетона характеризуются общими эксплуатационными данными:

Підготовчі процеси збагачення

– более длительное время схватывания цемента обеспечивает подвижность смеси в течение более долгого срока, что является особым преимуществом в летний период, и при длительном твердении возрастает прочность – следствие гидратации шлака;

– уменьшается теплота гидратации, следовательно, шлаковые цементы с высоким содержанием шлака предпочтительно использовать при производстве массивных бетонных сооружений, что снижает риск термического разрушения;

– уменьшается прочность в начальный период твердения, однако, 28-дневная прочность остается без изменения при равной стандартной прочности цементов;

– физико-механические свойства бетона, такие как эластичность, ползучесть и усадка, существенно не изменяются.

Однако важной проблемой является изменение свойств активированных шлаков в процессе длительного хранения. Поэтому исследования свойств измельченных шлаков четырех разных видов проводились на протяжении месяца. Поскольку уровень механоактивации можно определять по величине вновь образованной удельной поверхности при измельчении, то в контрольные сроки проводилось измерение удельной поверхности активированных порошков. Зависимости изменения удельной поверхности доменных шлаков от времени хранения представлены на рис. 2 и в табл. 2.

Таблица 2

| Номер пробы | Изменение удельной поверхности шлаков во времени | | | |
|-------------|--|------|------|------|
| | Срок хранения, дней | | | |
| | 0 | 3 | 13 | 33 |
| | Удельная поверхность проб, см ² /г | | | |
| 1 | 3441 | 3347 | 2886 | 2852 |
| 2 | 3310 | 3199 | 2920 | 2601 |
| 3 | 3872 | 3854 | 3248 | 3177 |
| 4 | 3546 | 3369 | 3168 | 3123 |

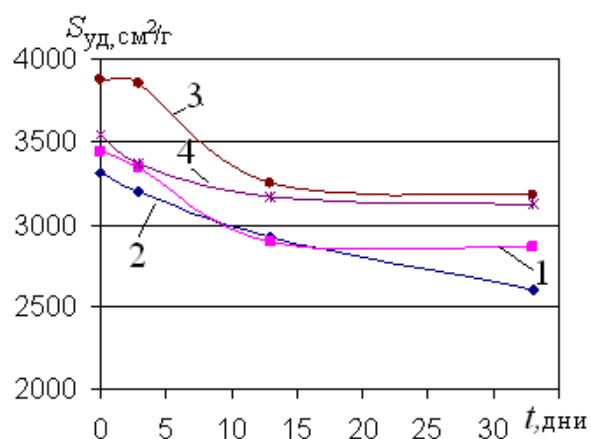


Рис. 2. Кинетика изменения удельной поверхности проб доменных шлаков

Анализ результатов показал, что зависимости имеют квадратичный вид $S_{уд} = at^2 - bt + c$, где коэффициенты зависят от типа исходного материала и его

крупности. Так, для доменного шлака – это уравнение $S_{уд}=0,43 t^2-35,4 t+3306$ с, а для гранулированного шлака – $S_{уд}=0,8 t^2-38,4 t+3518$ с точностью аппроксимации $R=0,99$.

Свойства активированных материалов зависят от исходных свойств доменных шлаков, "лежалые" исходные материалы поддаются механоактивации хуже. Однако выбором режима измельчения можно добиться нужного уровня активации. Например, пробы 1 и 2, а так же 3 и 4, соответственно, имеют близкие значения удельной поверхности (табл. 2). При дальнейшем хранении характер зависимости кинетики удельной поверхности продуктов от сроков хранения существенно не отличаются.

Выводы

Активация измельчением может оказаться основой принципиально новых технологических процессов, когда вспомогательная операция может становиться главной и основной. При производстве цемента измельченный гранулированный доменный шлак способен частично заменить цемент при условии получения нужной удельной поверхности продукта, что сократит потребление энергоресурсов на технологический процесс и приведет к меньшим затратам природного сырья.

Анализ результатов проведенных исследований позволяет утверждать о снижении удельной поверхности доменных шлаков для каждого вида материала в ходе хранения измельченных порошков. Установленные зависимости можно использовать при прогнозировании допустимого времени складирования и хранения активированных тонкодисперсных материалов для дальнейшего использования их в качестве вяжущих материалов и минеральных порошков для строительства и производства стройматериалов.

Список литературы

1. Лякишев Н.П. Энциклопедический словарь по металлургии. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000.
2. Биленко Л.Ф. Механическая активация при диспергировании твердых материалов: [Электронный ресурс] – http://chemanalytica.com/book/novyj_spravochnik_khimi_ki.../09.
2. Механоактивация при измельчении полезных ископаемых / П.И. Пилов, Л.Ж. Горобец, В.В. Гаевой и др. // Вісник КТУ. – 2007. – №16. – С.59-65.
3. Тонкое измельчение и аттестация порошков [Электронный ресурс] <http://activenano.ru/index.php> (дата обращения 20.11.2014)
4. Отвалы доменных шлаков как техногенное сырье производства шлакощелочных вяжущих / Э.Б. Хоботова, Ю.С. Калмыкова, Е.А. Беличенко, В.Н. Баумер // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – №2. – С. 47-53.
5. Хэрдтл Р. Шлаковые цементы: общие положения // Цемент и его применение. – 2003. – №1. – С.15-17.
6. Горобец Л.Ж.. Упрочнение строительных материалов при обработке в струях / Л.Ж. Горобец, В.В. Коваленко, Н.С. Прядко, В.П. Кравченко // Зб. наукових праць ПолНТУ. – 2009. – Вип. 3(25) .– С. 59-66.

© Шутов В.Ю., Левченко К.А., Кабакова Н.Г., Шатова Л.А., 2017

Надійшла до редколегії 01.12.2017 р.

Рекомендовано до публікації д.т.н. Л.Ж. Горобець