УДК 691.332

К ВОПРОСУ О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХКОМПОНЕНТОВ ЗА СЧЕТ ЭФФЕКТОВ КАВИТАЦИИ И ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА

♦♦♦♦♦

ON THE ISSUE OF INCREASING THE EFFICIENCY OF GRINDING MINERAL COMPONENTS DUE TO THE EFFECTS OF CAVITATION AND THE REBINDER EFFECT

Удодов Сергей Алексеевич
кандидат технических наук,
доцент кафедры архитектуры гражданских
и промышленных зданий им. А.В. Титова,
Кубанский государственный технологический университет
udodov-tec@mail.ru

Шамраев Павел Петрович
преподаватель-исследователь,
Кубанский государственный технологический университет
89189236426@mail.ru

Белов Филипп Александрович
преподаватель-исследователь,
Кубанский государственный технологический университет
belov_filip@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены способы повышения эффективности измельчения минеральных компонентов. Показано, что традиционный сухой помол теряет эффективность при высоких значениях тонкости. Альтернативой выступают кавитационная обработка в воде, позволяющая достичь удельной поверхности до 1700 м²/кг, и использование эффекта Ребиндера за счет поверхностно-активных веществ (ПАВ). Описаны механизмы действия неионогенных и анионных ПАВ, их преимущества и ограничения. Приведены данные отечественных интенсификаторов помола. Обоснована необходимость дальнейших исследований с учетом комплексного влияния технологических и физико-химических факторов.

Ключевые слова: измельчение, эффект Ребиндера, кавитация, поверхностно-активные вещества (ПАВ), цемент, интенсификаторы помола.

Udodov Sergey Alekseevich
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department
of Architecture of Civil and Industrial
Buildings named After A.V. Titov,
Kuban State Technological University
udodov-tec@mail.ru

Shamraev Pavel Petrovich
Teacher-researcher,
Kuban State Technological University
89189236426@mail.ru

Belov Philip Alexandrovich
Teacher-researcher,
Kuban State Technological University
belov_filip@mail.ru

Annotation. The article discusses ways to increase the efficiency of grinding mineral components. It is shown that traditional dry grinding loses its effectiveness at high fineness values. An alternative is cavitation treatment in water, which makes it possible to achieve a specific surface area of up to 1700 m^2/kg, and the use of a Rebinder effect due to surfactants. The mechanisms of action of nonionic and anionic surfactants, their advantages and limitations are described. The data of domestic grinding intensifiers are presented. The necessity of further research is justified, taking into account the complex influence of technological and physicochemical factors.

Keywords: grinding, Rebinder effect, cavitation, surface-active substances (surfactants), cement, grinding intensifiers.

В современной технологии бетонов и минеральных вяжущих веществ часто возникает необходимость в измельчении минеральных компонентов. Увеличение удельной поверхности вступающих в реакцию веществ интенсифицирует скорость и полноту протекания физико-химических реакций, позволяет полнее использовать гидратационный ресурс вяжущего или активных минеральных добавок и т.д.

Согласно теории академика П.А. Ребиндера на измельчение материала затрачивается энергия, равная сумме работы деформации твёрдого тела и работы образования новых поверхностей. При этом работа измельчения увеличивается пропорционально как объёму измельчаемого материала, так и величине образовавшейся поверхности. Поэтому с уменьшением конечного размера частиц расход энергии резко возрастает, что требует прогрессивно увеличивать расходуемую энергию на получение дополнительной площади поверхности. Так, в исследовании [1] показано, что при сухом помоле кварцитопесчаника при прочих равных условиях скорость прироста удельной поверхности в интервале от 545 до 748 $м^2$/кг составляет 406 $м^2$/кг·ч, а в интервале от 1075 до 1100 $м^2$/кг замедляется в 8 раз и составляет 50 $м^2$/кг·ч.

Частично проблема снижения эффективности процесса измельчения может быть решена за счет использования эффектов кавитации в воде, когда дополнительное измельчение инертных минеральных компонентов проводится в гидродинамических и/или ультразвуковых диспергаторах [2–4]. Ранее авторами было показано [5], что обработка в течение 4 минут водной суспензии вспученного перлита в кавитаторе роторно-пульсационного типа («GD» в таблице 1) позволила получить материал с удельной поверхностью 1503 м^2/кг, а дополнительня обработка его в ультразвуковом диспергаторе («УЗ» в табл. 1) с использованием магнитострикционного титанового волновода в течение 4 минут позволила увеличить удельную поверхность до 1700 м^2/кг (табл. 1), что значительно превышает эффективность сухого помола по темпу прироста удельной поверхности в области высоких ее значений.

Таблица 1 – Удельная поверхность и средний размер частиц перлита до и после активации

Стадия активация	Исходный материал	1	2	3
Тип кавитатора	–	GD	GD	УЗ
Время обработки, мин	–	3	1	4
Кол-во оборотов, об/сек	–	23	35	–
Мощность волновода, Вт	–	–	–	616
Удельная поверхность, м^2/кг	18	–	1503	1700
Средний размер частиц, мкм	125	–	1,5	1,3

Вместе с тем, измельчение в водной среде с избытком воды не применимо в технологии получения сухих минеральных вяжущих веществ, каким является портландцемент. В этом случае необходимо повышать эффективность измельчения в сухом виде.

Работами академика П.А. Ребиндера был раскрыт механизм понижения прочности, это явление получило название «эффект Ребиндера». Эффект Ребиндера заключается в том, что добавляемые в незначительном количестве вещества, будь то порошки или жидкости, адсорбируются в местах дефектов кристаллической решётки твёрдых тел, например, в микротрещинах. Адсорбция веществ-добавок, с одной стороны, вызывает снижение поверхностной энергии, чем облегчается диспергирование, с другой стороны, приводит к возникновению сил взаимного электростатического отталкивания адсорбционных слоев, расположенных на противоположных стенках микротрещин. В связи с этим появляется расклинивающий эффект, усиливающий разрушающее действие мелящих тел. В результате такого расклинивающего эффекта значительно снижаются внешние энергетические затраты на процесс измельчения. Положительная роль добавок состоит и в том, что их адсорбционные слои препятствуют слипанию вновь образовавшихся частиц, это особенно важно для веществ, к агрегации.

В современной технической отечественной и зарубежной литературе мало сведений о поверхностно-активных веществах, применяемых в качестве интенсификаторов помола минеральных компонентов и добавок в цементы. Общая классификация таких химических веществ и соединений, применяемых в качестве технологических добавок, представлена в [3]. В своей классификации авторы выделили три группы химических соединений: аминовую, гликолевую и ПАВ. При этом наиболее эффективны следующие группы ПАВ: неионогенные и анионные ПАВ. К неионогенным ПАВ относятся следующие химические соединения: этаноламины, изопропаноламины, алканоламины, алкиламины, этиленгликоли, пропиленгликоли, многоатомные спирты). К анионным ПАВ относятся: лигносульфонаты (ЛСТ), нафталин-формальдегид сульфонат натрия (НФС), меламин-формальдегид сульфонат натрия (МФС), эфиры поликарбоксилатов.

Наибольшее распространение в процессе помола минеральных компонентов нашли все-таки неоиногенные ПАВ. Определяющим свойством неионогенных ПАВ применительно к интенсификации является то, что молекулы таких соединений способны адсорбироваться на поверхностях тел, образуя тончайшие поверхностные слои (рис. 1). Это явление называется сферическим капсулированием (обволакиванием). Сферическое капсулирование резко снижает электростатическое притяжение разнополярных частей зерен цемента. При этом толщина адсорбированного слоя ПАВ относительно размера цементного зерна пренебрежительно мала. Их соотношение можно сравнить как соотношение толщины бумажной салфетки и высоты многоэтажного дома.

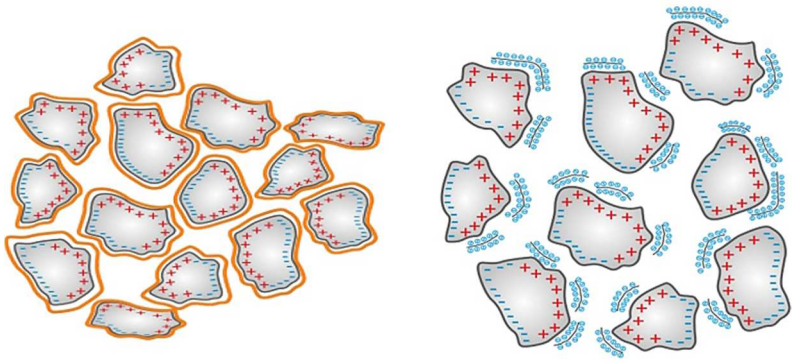


Рисунок 1 – Схема действия неионогенных ПАВ
на сегрегационную устойчивость цементных зерен: а) до введения ПАВ; б) после введения ПАВ

Также неионогенные ПАВ, применительно к интенсификации обладают расклинивающим эффектом, о чем говорилось выше (рис. 2).

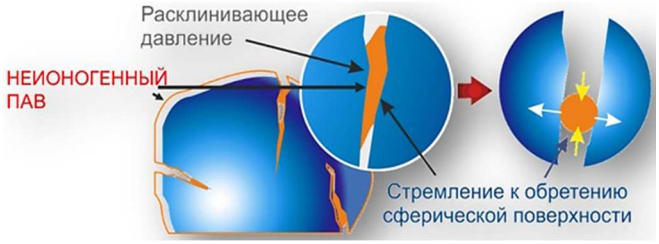


Рисунок 2 – Схема расклинивающего действия неионогенных ПАВ

Еще один результат обволакивания (капсулирования) неионогенными ПАВ – снижение трения между частицами порошка. Суть явления состоит в том, что капсулирование адсорбционными слоями ПАВ не только снижает контактную электризацию материала и оказывает расклинивающее действие, но и снижают трение между зернами. Это способствует снижению энергии, затраченной на преодоление трения и, косвенно, увеличению насыпной массы порошка.

Важным и определяющим свойством неионогенных ПАВ является их водорастворимость. Это особенно важно при интенсификации помола цемента, поскольку не влияет заметных образом на параметры гидратации при его использовании вдальнейшем.

Анионные ПАВ были разработаны для пластификации бетонов и строительных растворов. Но принцип интенсификации у этих соединений существенно отличается от принципа действия неионогенных ПАВ. В отличие от неионогенных ПАВ, полимеры не могут создать замкнутую поверхностную оболочку, а адсорбируются только локально. Физический принцип интенсификации помола при такой адсорбции заключается в электростатическом и стерическом расталкивании зерен цемента. Эффективность применения анионных ПАВ для интенсификации помола достаточно высокая. Однако, у этих химических соединений есть свои особенности:

1. Из-за того, анионные ПАВ адсорбируются локально только на минералы с положительным зарядом, у этих соединений отсутствует расклинивающее действие. Поэтому эффективность интенсификации у этих полимеров ниже, чем у неионогенных ПАВ.

2. Анионные ПАВ устойчивы к механической деструкции при изготовлении бетонов и растворов. Поэтому, при приготовлении бетона они либо вступают в синергетическое взаимодействие с пластификаторами бетона, либо конфликтуют с ними. Что может приводить к расслоению и повышенному водоотделению на поверхности бетонной смеси.

3. Полимеры (анионные ПАВ) в первую очередь адсорбируется на гипсе, т.к. гипс имеет высокий катионный заряд. Из-за того, что полимеры устойчивы к деструкции в бетонах, то при затворении водой, гипс частично выводится из реологии и нарушается прогнозируемая сохраняемость бетонной смеси.

Приведенные особенности поведения анионных ПАВ необходимо учитывать при использовании их в качестве интенсификаторов помола цемента.

Отечественная промышленность выпускает на сегодняшний день интенсификаторы помола (ООО «Синтез-Ока», ООО «Полипласт Новомосковск», СТК-Стандарт Хидетал). Так, компания ООО «Синтез ОКА» применяет довольно широкий ассортимент химических соединения для производства интенсификаторов помола. Из группы неионогенных ПАВ это триэтаноламин (ТЭА), диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА), диметилэтаноламин (ДМЭА), триизопропаноламин (ТИПА), этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и т.д. Из группы анионных ПАВ это глицерин, эфиры поликарбоксилатов и т.д. Также применяется большое количестве других неорганических соединений, например таких как тиосульфат натрия, тиоцианат натрия, меласса и т.д. Эффективность некоторых основ приведена на рисунках 3 и 4.

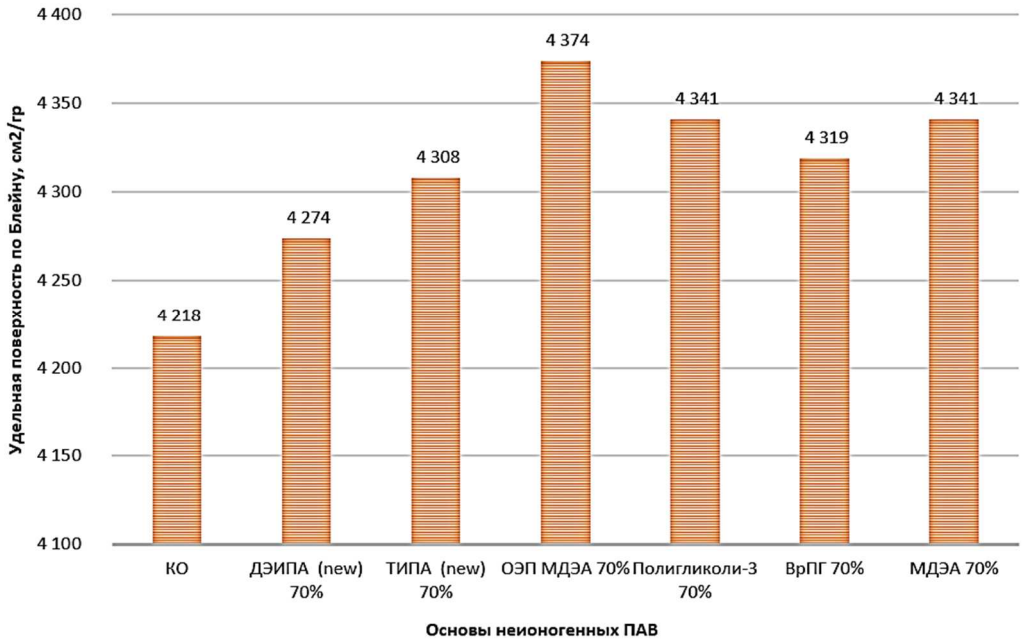


Рисунок 3 – Влияние различных ПАВ на получаемую удельную поверхность цемента

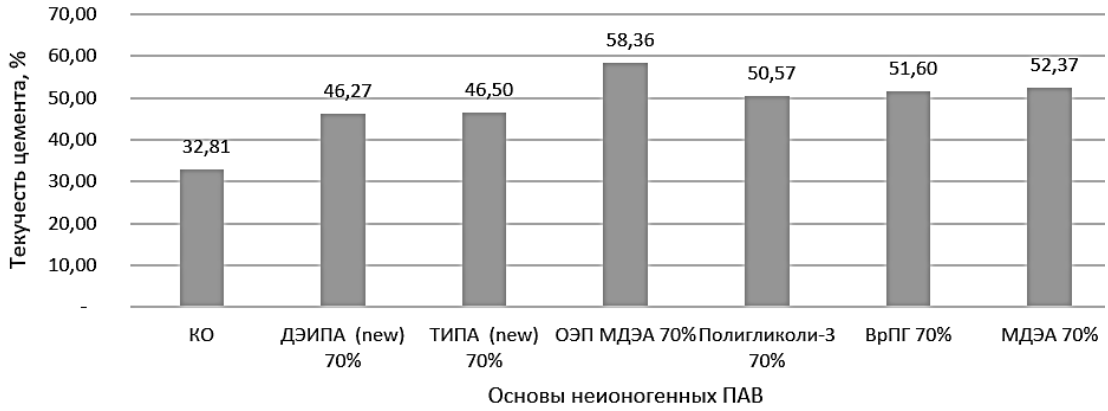


Рисунок 4 – Влияние различных ПАВ текучесть цемента

Цементное зерно состоит из большого количества минералов (анионные и катионные), которые в свою очередь имеют свой заряд. И в процессе измельчения, структура зерна постоянно изменяется по потенциалу и по заряду энергии. Кроме того, на эффективность процесса помола влияет большое количество прочих факторов: минералогия измельчаемого материала и его ионная природа, фазовое и объемное распределение различных минералов в составе клинкера, метод измельчения, конструкция мельницы, форма мелющих тел и бронефутеровки, загрузка этих мелющих тел в мельнице, влажность воздуха и температура материала в камере помола, вид органических и неорганических соединений применяемых в качестве интенсификаторов. При

этом, во время процесса помола происходит изменение минералогии и фазового состава (смешивание с гипсом и другими минеральными добавками), температура сырья увеличивается, появляются новообразованные кристаллические решетки и т.д.

С учетом комплексности проблемы, несмотря на существующие достижения отечественной промышленности, продолжение исследований в этой области являются актуальной задачей.

Литература

1. Тонкомолотый отсев дробления кварцитопесчаника в фибробетонной смеси для 3D-печати / Е.С. Шорстова [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2023. – № 3(56). – С. 69–76. DOI 10.54734/20722958_2023_3_69
2. Гусев Б.В. Исследование эффективности использования кавитационной технологии для измельчения минеральных добавок / Б.В. Гусев, И.Г. Джагарян, Д.И. Оленич // Инновации и инвестиции. – 2019. – № 4. – С. 297–300.
3. Гусев Б.В. Свойства бетона с использованием поликарбоксилатных добавок при кавитационной обработке / Б.В. Гусев, Д.И. Оленич, И.Г. Джагарян // Инновации и инвестиции. – 2019. – № 3. – С. 239–242.
4. Удодов С.А. Особенности режимов механоактивации в роторно-пульсационных аппаратах / С.А. Удодов, Г.Ю. Чариков // Современные инженерные проблемы ключевых отраслей промышленности. Современные задачи инженерных наук. Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума и III Международного Косыгинского Форума, Москва, 20–21 октября 2021 года. – М. : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», 2021. – Т. 2. – С. 6–9.
5. Роль кавитационно активированного перлита в составе фосфогипсовых смесей для строительной 3D-печати / С.А. Удодов [и др.] // Современные бетоны и технологии: проблемы, решения, перспективы: Материалы III Международной научно-практической конференции, Краснодар, 15–16 октября 2025 года. – Краснодар : ООО Издательский Дом – Юг, 2025. – С. 78–82.

References

1. Fine-ground screening of quartzite sandstone crushing in a fiber-reinforced concrete mixture for 3D printing / E.S. Shorstova [et al.] // Regional architecture and construction. – 2023. – № 3(56). – P. 69–76. DOI 10.54734/20722958_2023_3_69
2. Gusev B.V. Investigation of the effectiveness of using cavitation technology for grinding mineral additives / B.V. Gusev, I.G. Dzhagaryan, D.I. Olenich // Innovations and investments. – 2019. – No. 4. – P. 297–300.
3. Gusev B.V. Properties of concrete using polycarboxylate additives during cavitation treatment / B.V. Gusev, D.I. Olenich, I.G. Dzhagaryan // Innovation and investment. – 2019. – № 3. – P. 239–242.
4. Udodov S.A. Features of mechanical activation modes in rotary pulsation devices / S.A. Udodov, G.Yu. Charikov // Modern engineering problems of key industries. Modern tasks of Engineering Sciences. Collection of scientific papers of the International Scientific and Technical Symposium and the III International Sochi Forum, Moscow, October 20-21, 2021. –M. : Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «A.N. Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art)», 2021. – Vol. 2. – P. 6–9.
5. The role of cavitationally activated perlite in phosphogypsum mixtures for 3D construction printing / S.A. Udodov [et al.] // Modern concretes and technologies: problems, solutions, prospects : Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference, Krasnodar, October 15–16, 2025. – Krasnodar : Publishing House – Yug, LLC, 2025. – P. 78–82.