

УДК 691.327

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Рязяпов Ш.А. – соискатель

E-mail: shamil.ryazapov@tatar.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

## Сравнительная оценка эффективности и обоснование выбора помольных устройств для механоактивации минеральных наполнителей асфальтобетонных смесей

### Аннотация

Проведена сравнительная оценка эффективности помольных устройств: шаровой, пружинной мельниц и дезинтегратора – при получении минеральных активных наполнителей. Определены параметры порошков: удельная поверхность и гранулометрический состав. Выполнено обоснование для выбора в качестве помольного устройства для получения активированных порошков – дезинтегратора. Определены показатели качества асфальтобетонов, модифицированных активным минеральным наполнителем.

**Ключевые слова:** помольные устройства, активированные минеральные порошки, удельная поверхность, седиментационный анализ, асфальтобетоны.

### Введение

Известно, что большинство минеральных порошков, представляющих собой полидисперсные материалы, могут служить структурирующими добавками и компонентами асфальтобетонов. По мнению Рыбьева И.А. [1], в общей минеральной смеси щебня, песка и минерального порошка доминирующее значение адсорбента с высокоразвитой и энергетически активной поверхностью имеет порошкообразный компонент. В этой связи все большее внимание исследователей привлекает применение тонкодисперсных наполнителей и различных помольных устройств для их получения.

Однако, наряду с измельчением минеральных наполнителей, весьма важное значение имеют процессы их физико-химической активации для обеспечения повышения качества показателей дорожных материалов [2].

В основе многих активационных технологий лежат механохимические процессы, при которых механические нагрузки, изменяя структуру материалов, стимулируют протекание химических реакций на их поверхности. Теоретические основы этого направления созданы известным физико-химиком В. Освальдом (начало XX в.), который способствовал зарождению такой науки, как механохимия. Фундаментальные исследования развил и продолжил П.А. Ребиндер. Он отмечал, что цель механохимии состоит в использовании или превращении тех химических реакций, которые вызываются или ускоряются механической активацией.

В дорожном материаловедении основные положения механохимии (трибохимии) успешно применены Рыбьевым И.А., Гезенцевым Л.Б., Хинтом И.А. и др. исследователями, в том числе ими апробированы методы активации минеральных порошков, песка и щебня. Наиболее широко известно применение активированных в шаровой мельнице минеральных порошков из карбонатных пород [2-4]. Активированные порошки позволяют создать более плотную структуру в составе асфальтобетонов. Однако, как отмечают авторы, эти технические решения не обеспечивают необходимый уровень адгезионной связи между компонентами структуры. Тем не менее, модифицированные поверхности частиц минеральных компонентов асфальтобетонов путем применения активационных технологий получают все большее признание и применение [5-6].

Оценивать эффективность помольных устройств наиболее целесообразно по показателям, характеризующим процессы измельчения материалов: результатам седиментационного анализа и гранулометрического состава. Кроме того, важно определить влияние активных наполнителей в составе асфальтобетонных смесей (АБС) на качество асфальтобетонов. Это и является целью данной работы.

### Экспериментальная часть

- Определение удельной поверхности ( $S$ ) осуществляли на приборе ПСХ-8А (автомат) с диапазоном значений от 500 до 50000  $\text{см}^2/\text{г}$  методом Козени-Кармана – по воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка, рассчитывали по формуле [7] для мелкодисперсных порошков ( $S \geq 1500 \text{ см}^2/\text{г}$ ):

$$S = K \cdot \frac{M \sqrt{\tau}}{P},$$

где  $K = 4,21$  – постоянная прибора,  $M$  – параметр, определяемый по высоте слоя исследуемого порошка,  $\tau$  – продолжительность фильтрации заданного объема воздуха через слой порошка;

$$P = \frac{10}{3} \rho,$$

где  $P$  – масса пробы порошка, г,  $L$  – высота слоя порошка.

Для грубодисперсных порошков ( $S < 1500 \text{ см}^2/\text{г}$ ) вычисляли по формуле:

$$S = 1,73K \frac{M_3 \sqrt{\tau}}{P} \text{ (начальный период работы шаровой и пружинной мельниц),}$$

где  $P$  – масса пробы порошка, г;  $P = 10 \rho$ ,  $M_3 = f(L/3)$ , определяется как  $1/3$  измеренной высоты слоя порошка ( $L/3$ ),  $\tau$  – продолжительность фильтрации заданного объема воздуха через слой порошка.

Частота и количество отбора проб определялись в соответствии с эффективностью помольного устройства:

- для шаровой мельницы: 14 отборов при времени работы до 116 мин;
- для пружинной мельницы: 22 отбора при времени работы до 76 мин;
- для дезинтегратора: 4 пропуска (до 3<sup>го</sup> пропуска  $S$  растет, а после 4го снижается).

Контроль осуществлялся по значению  $S$ : по достижению максимально возможных значений.

- Седиментационный анализ выполняли в соответствии с методическими указаниями [8] при непрерывном взвешивании осадка на торсионных весах. Анализ заключается в скорости накопления осадка на чашке весов. По результатам анализа строили кривые оседания: зависимость массы осадка от времени  $t$ :  $P=f(t)$  – рис., а также в виде дифференциальной кривой распределения, построенной по кривой оседания, для чего на оси абсциссе откладывали рассчитанные радиусы ( $r_1$ ), а по оси ординат – значения  $\Delta P/\Delta r$  для каждой фракции. Весовое содержание каждой фракции выражается площадью соответствующего прямоугольника  $P = (\Delta P/\Delta r) \cdot \Delta r$ . После построения таких прямоугольников для каждой фракции и соединения точек их верхних оснований получали кривую распределения. По этой кривой определяли количественную долю в каждой фракции.

- Помол минеральных материалов осуществляли на устройствах, отличающихся принципом действия: шаровой и пружинной мельницах, а также на дезинтеграторной установке (ДУ).

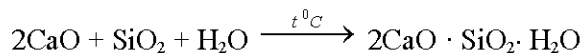
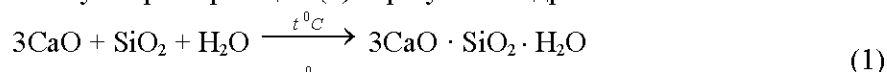
В отличие от широко используемых шаровых мельниц, в которых усилия деформации частиц материала реализуются в результате давления или падения шаров при небольших скоростях удара, в дезинтеграторе зерна материала ударяются с большой скоростью о пальцы (биты) и дробятся вдоль слабых плоскостей структур.

- Подбор состава АБС проводился с помощью компьютерной программы «Асфальтобетон». Физико-механические показатели асфальтобетонных образцов определяли в соответствии с ГОСТ 12801-98 [9].

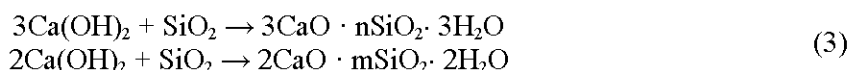
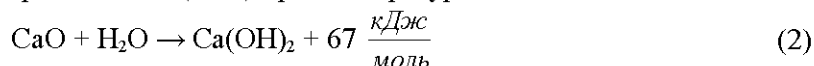
### Обсуждение результатов

Нами выбран один из вариантов активации: модификации поверхности кварцевого песка пленкой из извести, что должно, на наш взгляд, способствовать увеличению межатомных и межмолекулярных взаимодействий компонентов композиционного материалов – асфальтобетонов.

Необходимо отметить, что песок – кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) и известь – оксид кальция ( $\text{CaO}$ ) в статических (обычных) условиях не взаимодействуют. Для протекания реакции между ними необходимы следующие условия: высокая дисперсность частиц – удельная поверхность ( $S$ )  $\geq 3500\text{-}4500 \text{ см}^2/\text{г}$ ; необходимая влажность песка ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $>10\%$  и температура –  $80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ . В результате суммарной реакции (1) образуются гидросиликаты Ca:



Их образование происходит последовательно по следующему механизму: происходит взаимодействие (2) активного  $\text{CaO}$  с  $\text{H}_2\text{O}$  (гашение извести) с последующим ее взаимодействием (3) с кремнеземом ( $\text{SiO}_2$ ) при температуре  $80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ :



Оценивая изменение удельной поверхности ( $S$ ) при измельчении минеральных наполнителей, следует отметить, что на шаровой мельнице (табл. 1) значение  $S$  достигает предельных значений ( $S=3021\text{-}3129$ ) за сравнительно длительный период взамен (104-116 часов), значения  $S$  для пружинной мельницы (табл. 2) составляют 14697 и 14579 за 72 и 76 мин. (соответственно). В дезинтеграторе (табл. 3)  $S$  в начале (1 и 2 пропуск) растет, а после 4<sup>го</sup> пропуск снижается. Это можно объяснить тем, что после 3<sup>го</sup> пропуска активность частиц значительно увеличивается и наблюдается процесс их агрегации (слипания) с последующим снижением удельной поверхности. Аналогичное снижение  $S$  наблюдается для шаровой и пружинной мельниц (табл. 1 и 2). Следует отметить, что визуально наблюдается некоторая неоднородность (по цвету) порошка после помола в шаровой и пружинной мельнице, что предположительно может свидетельствовать о более слабой адсорбции (адгезии)  $\text{CaO}$  к поверхности  $\text{SiO}_2$  в условиях помола (табл. 1 и 2). Как недостаток этих мельниц исследователи отмечают их высокую металлоемкость. Кроме того, пружинная мельница признается нетехнологичной из-за малой производительности (максимальная навеска – 500 г).

Таблица 1

**Определение удельной поверхности активированного минерального порошка в процессе помола на шаровой мельнице**

T, час**	L (L/3*)	M (M <sub>3</sub> *)	τ	S <sub>ср</sub>
4	10,33	251,2	13	250,67
16	11,0	305,6	63	665,94
32	11,13	315,8	163	1109,38
40	11,35	331,8	233	1395,06
48	11,63	330,0	114	1681,75
72	11,8	370,5	206	2535,28
104	12,1	394,5	278	3139,85
116	12,2	403,0	248	3021,79

\* для грубодисперсных порошков (до 40 час. помола)

\*\* приведены 8 измерений из 14 выполненных

Таблица 2

**Определение удельной поверхности активированного минерального порошка в процессе помола на пружинной мельнице**

T, мин**	L (L/3*)	M (M <sub>3</sub> *)	τ	S <sub>ср</sub>
0,05	10,3	395,0	17	344,14
2	11,6	355	108	1010,14
4	12,1	394,5	99	1874,56
36	12,7	441	1868	9094,61
60	12,83	451	2838	11440,35
72	12,9	455	4581	14697,86
76	12,92	456	4490	14579,47

\* для грубодисперсных порошков (до 2-3 мин. помола)

\*\* приведены 7 измерений из 22 измерений

Таблица 3

**Определение удельной поверхности активированного минерального порошка  
в процессе помола на дезинтеграторе**

Количество пропусков	L	M	$\tau$	$S_{cp}$
1	11,6	353,5	109	1762,31
2	11,5	345,5	207	2368,0
3	11,5	345,5	286	3520,5
4	11,2	322,5	322	3450,3

Далее нами выполнялось исследование тонкодисперсных частиц (50-1 мкм) седиментационным анализом (табл. 4-7). Время измерения от 1 сек до 21600 сек (для шаровой), 90000 сек (для пружинной) и 86400 (для дезинтегратора) при выбранных близких значения  $S$  (табл. 4).

Таблица 4

**Исходные данные для седиментационного анализа**

№ п/п	Параметры анализа	Вид помольного устройства		
		шаровая мельница	дезинтегратор	пружинная мельница
1.	Масса чашечки ( $\rho$ ), г	178	171	178,5
2.	Глубина погружения ( $H$ ), м	0,213	0,213	0,213
3.	Плотность вещества, ( $d_1$ ), кг/м <sup>3</sup>	2600	2600	2600
4.	Плотность жидкость ( $d_0$ ), кг/м <sup>3</sup>	800	800	800
5.	Ускорение св. падения ( $d$ ), м/сек <sup>2</sup>	9,8107	9,8107	9,8107
6.	Вязкость жидкости ( $\zeta$ ), Па·сек	0,0014	0,0014	0,0014
7.	Удельная поверхность материала, ( $S$ ), см <sup>2</sup> /г	2934,6	2796,9	2695,4

Таблица 5

**Гранулометрический состав активированности минерального порошка  
в процессе помола на дезинтеграторе**

Время (T), сек	$\Delta P$	$\Delta r$	$\Delta P/\Delta r$
15	20	0	0
300	19	1,88	10,11
1200	4	0,43	9,29
9000	0	0,34	0,00
27000	0	0,20	0,00
86400	1	0,74	1,35

Таблица 6

**Гранулометрический состав активированности минерального порошка  
в процессе помола на пружинной мельнице**

Время (T), сек	$\Delta P$	$\Delta r$	$\Delta P/\Delta r$
15	24,5	0	0
300	8	1,88	4,26
1200	0,5	0,43	1,16
9000	0,1	0,34	0,29
18000	0,3	0,36	0,84
90000	3,8	1,14	3,38

Таблица 7

**Гранулометрический состав активированности минерального порошка  
в процессе помола на шаровой мельнице**

Время (T), сек	$\Delta P$	$\Delta r$	$\Delta P/\Delta r$
15	142	0	0
300	2	1,99	1,0
1080	0,5	0,54	0,93
3120	1	1,24	0,81
7200	0,5	1,07	0,47
21600	0	1,46	0,00

По полученным данным (табл. 5-7) строили зависимости массы осевших частиц  $P$  от продолжительности эксперимента (рис. 1, 3 и 5) и дифференциальные зависимости массы осадка от радиуса частиц (рис. 2, 4 и 6).

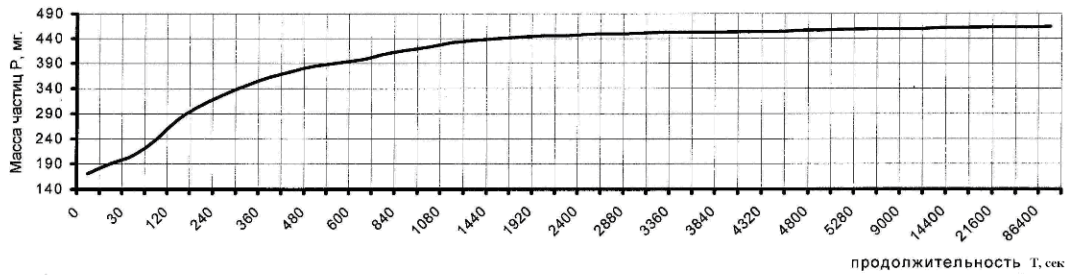


Рис. 1. Зависимость массы осевших частиц «Р» от продолжительности опыта «Т» после измельчения в дезинтеграторной установке

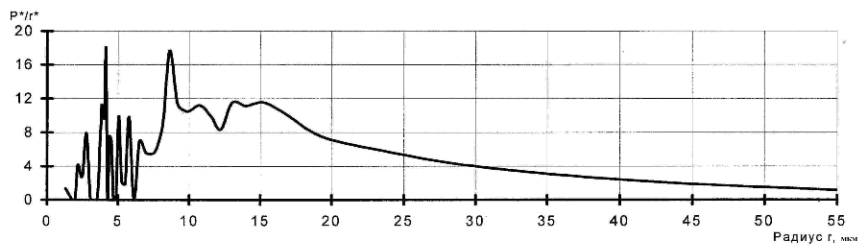


Рис. 2. Дифференциальная зависимость массы седиментационного осадка от радиуса измельчения в дезинтеграторной установке

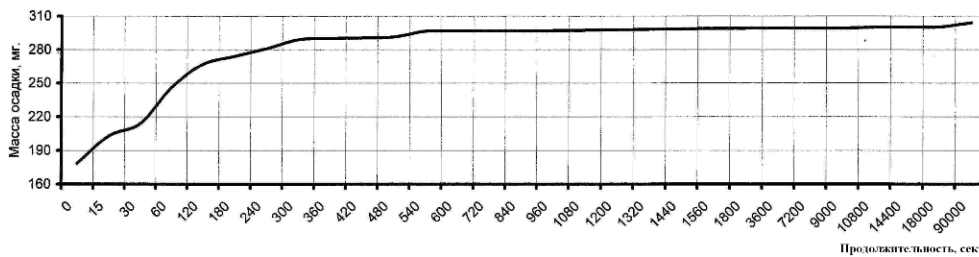


Рис. 3. Зависимость массы осевших частиц «Р» от продолжительности опыта «Т» после измельчения в пружинной мельнице

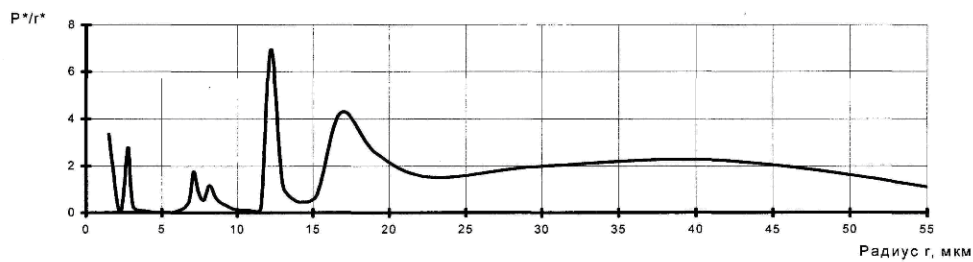


Рис. 4. Дифференциальная зависимость массы седиментационного осадка от радиуса измельчения в пружинной мельнице

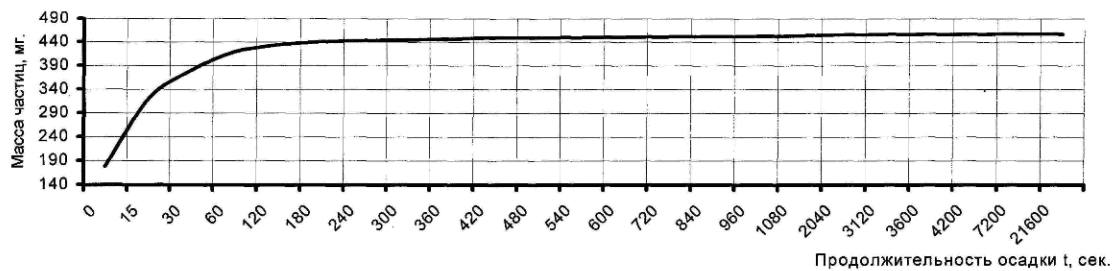


Рис. 5. Зависимость массы осевших частиц «Р» от продолжительности опыта «Т» после измельчения в шаровой мельнице

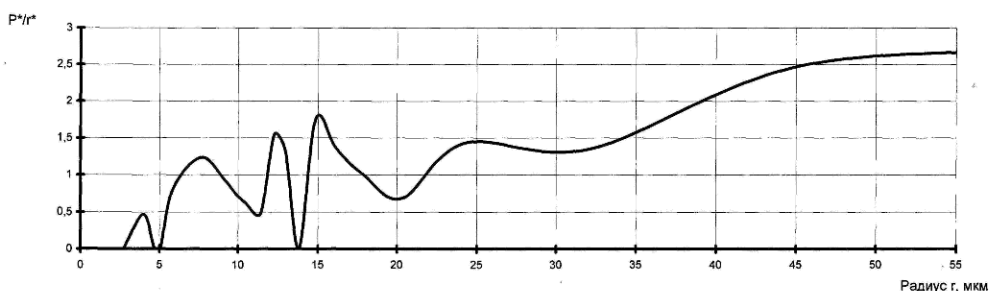


Рис. 6. Дифференциальная зависимость массы седиментационного осадка от радиуса измельчения в шаровой мельнице

Из рис. 3 и 5 видно, что осаждение частиц минерального наполнителя, полученных на начальных стадиях измельчения на пружинной и шаровой мельницах, происходит значительно быстрее, чем после дезинтегрирования, что свидетельствует о более эффективном измельчении в дезинтеграторе. Об эффективности применения дезинтеграторной установки (ДУ) свидетельствуют и данные седиментационного анализа (рис. 2, 4 и 6), на которых представлена дифференциальная зависимость массы осевшего порошка от его радиуса. Видно, что у минерального наполнителя, полученного на ШМ и ПМ с  $S=2700-2900 \text{ см}^2/\text{г}$ , отсутствуют частицы радиусом  $< 2 \text{ мкм}$  (для ПМ) и  $< 3 \text{ мкм}$  (для ШМ). Наибольшее количество частиц (масса) АН имеют размеры (12 и 17 мкм – для ПМ), (15 и 35-50 мкм для ШМ) и (1, 3, 4 и 8 мкм для ДУ), что в значительной мере определяет активность этих АН. Можно предположить, что после измельчения на ШМ и ПМ частицы АН содержат значительное количество остаточных структурных дефектов на макро- и микроуровнях, что предопределяет отрицательное влияние на процессы структурообразования минеральных наполнителей в составе асфальтобетонной смеси и обуславливает снижение качества и физико-механических свойств асфальтобетонов. Напротив, преобладание массовой доли частиц с меньшим диаметром (от 1 до 8 мкм) частиц после измельчения в ДУ обеспечивает более эффективное химическое взаимодействие компонентов АН и образование коагуляционно-кристаллизационной структуры асфальтобетона, о чем свидетельствуют сравнительные данные свойств асфальтобетонов (табл. 9), с использованием АН в составе асфальтобетонных смесей.

Для проведения сравнительных испытаний нами использовались асфальтобетонные смеси с подобранным составом. В качестве базового состава использованы АБС, состоящая из компонентов (табл. 8), которые соответствуют требованиям ГОСТ 9198-97 [10] – АБС-1. В составы, которые подвергались модификации, взамен части песка вводили 2-3 % активных минеральных наполнителей, полученных на исследуемых помольных устройствах, что отражено в обозначениях образцов (табл. 9): АБС-2ДУ и АБС-3ДУ (на ДУ); АБС-2Ш и АБС-3Ш (на ШМ); АБС-2П и АБС-3П (на ПМ).

В АН соотношение песка и извести составляет 70:30 мас.ч.

Таблица 8

Состав АБС для приготовления асфальтобетонных образцов

Наименование компонентов	Содержание компонентов в составах, масс. %		
	АБС-1	АБС-2	АБС-3
Щебень фракции 5-20	41	41	41
Щебень фракции 3-10	13	13	13
Песок	23	21	20
Отсев	17	17	17
Минеральный порошок	6	6	6
Битум сверх 10% от минеральной части	4,5	4,5	4,5
Наполнитель	-	2	3

Ранее для АБС, модифицированных АН, полученным при помоле на ДУ, показана [11] их высокая эффективность, обеспечивающая существенные повышения физико-механических характеристик асфальтобетонов (табл. 9: образцы АБС-2Д и АБС-3Д): отмечено уменьшение водонасыщения на 27-30 % (после вакуумирования) и на 19-46 %

(после длительного водонасыщения). Также значительно снизился показатель по набуханию (50-70 %). Повысились и показатели прочности при сжатии в интервале температур от 0 до 50 °С.

### Заключение

Таблица 9

**Физико-механические свойства асфальтобетонов  
на основе модифицированных асфальтобетонных смесей**

№ п/ п	Наименование показателей	Обозначение композиций составов АБС						
		АБС-1	ДУ		ПМ		ПМ	
			АБС- 2ДУ	АБС- 3ДУ	АБС- 2П	АБС- 3П	АБС- 2П	АБС- 3П
1.	Объемная масса, г/см <sup>3</sup>	2,42	2,44	2,45	2,44	2,45	2,44	2,45
2.	Водонасыщение, об. %	3,31	2,42	2,32	3,1	2,92	2,81	2,65
3.	Набухание, об. %	0,14	0,07	0,04	0,11	0,09	0,08	0,065
4.	Предел прочности при сжатии, МПа, при температурах: 0 °С 20 °С 50 °С	75,67	74,12	76,50	73,5	74,82	74,0	75,5
		35,25	37,50	36,00	36,1	35,7	36,5	35,9
		10,92	11,88	15,00	10,98	12,1	11,2	13,5
5.	Остаточная прочность, %	4,56	3,84	3,64	4,05	4,21	3,92	3,73
6.	Коэффициент водостойкости	0,96	0,83	0,94	0,92	0,96	0,89	0,94
7.	Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении (после 25 суток)	0,78	0,92	1,05	0,81	0,89	0,88	0,95

Таким образом, при комплексной сравнительной оценке помольных устройств (ДУ, ПМ и ПМ): качественных показателей полученных порошков (табл. 1-6 и рис. 1-6), а также результатов модификации активированными минеральными наполнителями АБС – установлено их значимое влияние на физико-механические показатели АБ (табл. 9), что убедительно свидетельствует о целесообразности и эффективности механоактивации минеральных наполнителей для АБС и АБ на их основе.

### Список литературы

1. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. – М.: Высшая школа, 2002. – 701 с.
2. Гезенцевей Л.Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов. – М.: Стройиздат, 1971. – 255 с.
3. Печеный Б.Г. Битумы и битумо-минеральные композиции. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
4. Временные рекомендации по применению полимерно-дисперсного армирования асфальтобетонов с использованием резинового термоэластапласта (РТЭП). Мин. транс. РФ. Гос. служба дор. хоз. (РосАвтоДор). – М., 2002. – 24 с.
5. Расстегаева г.А. Активные и активированные минеральные порошки отходов промышленности. – Воронеж: Изд. Воронежск. гос. ун-та, 2002. – 192 с.
6. Прокопец В.С. Механическая активация твердения белитосодержащих вяжущих веществ. Автореф. дис. докт. техн. наук. – Омск, 1998. – 53 с.
7. Техническое описание. Измерение удельной поверхности и среднемассового размера частиц на ПСХ-8А. – М.: Фир. Ходакова, 1998. – 19 с.
8. Седиментационный анализ. Методич. указания. – Казань: КГАСА, 1997. – 11 с.
9. ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. Межгосуд. стандарт / Госстрой. России. – М.: ГУПЦПП, 1999. – 52 с.
10. ГОСТ 9128-97. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия. Межгосуд. стандарт / Госстрой. России. – М.: ГУПЦПП, 1998. – 20 с.

11. Строганов В.Ф., Зиятдинов С.С., Строганов И.В. Повышение качества асфальтобетонных смесей для дорожных одежд / Матер. XV акад. чтений РААСН. Межд. н-т конф. «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии», Т.1. – Казань: КГАСУ, 2010. – С. 551-555.

**Stroganov V.F.** – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

**Riazapov Sh.A.** – applicant

E-mail: shamil.ryazapov@tatar.ru

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### **The relative valuation of choice efficiency and a substantiation of grinding devices for mechanical activation of mineral fillers of asphalt mixes**

#### **Resume**

It is known that the majority of mineral powders are a polymeric materials. They are the structural additives and components in obtaining composite building materials, including road surfaces. An important role in their preparation has not only the chemical composition but also the energetic activity of the highly developed surface, which is provided by activating their surface. One of the most effective activation technologies is the process of grinding in the various grinding devices. In the article the analysis and comparative evaluation of the work of the ball, spring mills and disintegrator in obtaining mineral active fillers. Replaced with the settings of powders of: specific surface area and granulometric composition. Defined indicators of the quality of asphalt mixes modified mineral fillers. According to the results of the comparative evaluation of the considered device justified the choice of the most effective grinding device for the implementation of physical chemical activation of mineral powders – disintegrator.

**Keywords:** grinding device, activated mineral powders, specific surface, sedimentation analysis, asphalt concrete.

#### **References**

1. Rybev I.A. Building materials. – M.: High school, 2002. – 701 p.
2. Gezentsvey L.B. Asphalt concrete from the activated mineral materials. – M.: Stroyizdat, 1971. – 255 p.
3. Baked B.G. Bitumen and bitumen-mineral composites. – M.: Chemistry, 1990. – 256 p.
4. Interim guidance on the use of polymer-fiber reinforcement of asphalt mixes with the use of rubber TPE. Min. transport of the Russian Federation. State service of road sector (Rosavtodor). – M., 2002. – 24 p.
5. Rasstegaeva G.A. Active and activated mineral powders waste industry. – Voronezh: Publisher Voronezh state University, 2002. – 192 p.
6. Prokopets V.S. Mechanical activation of hardening belit-containing binders. The author's abstract of the dissertation of doctor of engineering Sciences. – Omsk, 1998. – 53 p.
7. Technical details. Measurement of specific surface and medium-mass particle size on the PSC-8A. – M.: The company Hodakova, 1998. – 19 p.
8. Sedimentation analysis. Methodical instructions. – Kazan: KSABA, 1997. – 11 p.
9. GOST 12801-98. Materials on the basis of organic binders for road and airfield construction. Test methods. Interstate standart / Gosstroit. of Russia. – M.: GUPCPP, 1999. – 52 p.
10. GOST 9128-97. Asphaltic concrete mixtures for roads and aerodromes and asphalt concrete. Specifications Interstate standart / Gosstroit. of Russia. – M.: GUPCPP, 1998. – 20 p.
11. Stroganov V.F., Ziyatdinov S.S., Stroganov I.V. Improving the quality of asphalt-concrete mixes for road / Mater. XV academic readings of RAASN. I n-t proc. «Achievements and problems of science of materials and modernization of the construction industry», Vol. 1. – Kazan: KGASU, 2010. – P. 551-555.