

УДК 666.965.4.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Барабаш И.В., Стрельцов К.Н., Ксёншкевич Л.Н. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Организация структуры твердеющих композиций на основе минеральных вяжущих в значительной степени определяется уровнем межчастичных взаимодействий, кинетикой и условием протекания гетерофазных реакций [1,2,3].

В свою очередь, как условия межчастичных взаимодействий, так и кинетика гетерогенных процессов зависят от энергетического состояния поверхности частичек вяжущего и наполнителей. Известно, что достаточно простым и эффективным способом изменения энергетического состояния поверхности является её механическая обработка. В работах [4,5,6,7] показано, что механоактивация дисперсных материалов реализуется в результате соударения частиц друг с другом, с рабочими органами оборудования и ударе мелющих тел при помоле в мельницах. Часть энергии при этом расходуется на образование новых поверхностей за счёт разрушения частиц, а часть на модификацию поверхности без разрушения. По данным [5,8] реакционная способность вяжущих материалов зависит не столько от суммарной поверхности, сколько от её состояния. Кроме того, изменение размера частиц в процессе механоактивации затрудняет назначение количества вяжущего и воды затворения. Перспективным направлением можно считать механохимическую активацию полиминеральных и полидисперсных вяжущих, связанную с механической обработкой поверхности без их разрушения. Это определило задачу исследования – предложить и проанализировать механизмы механохимической активации грубодисперсных систем с минимальным количеством разрушения частиц дисперсной фазы.

При рассмотрении возможных механизмов механохимической активации полиминеральных и полидисперсных систем примем:

- 1) механохимическая активация частиц дисперсной фазы реализуется за счет их взаимного столкновения;
- 2) механохимическая активация частиц дисперсной фазы происходит в среде, с которой должны взаимодействовать частицы;
- 3) эффективность механоактивации пропорциональна площади поверхности механически обработанных частиц.

1. В физике [9] столкновением частиц называют процесс, в котором в начальный момент частицы являются свободными. При этом импульсы частиц ориентированы таким образом, что частицы начинают взаимодействовать друг с другом. Различают:

а) упругое столкновение, в результате которого внутреннее состояние частиц не меняется;

б) неупругое столкновение, при котором внутреннее состояние изменяется;

в) столкновение слипающихся частиц;

г) неупругое столкновение без слипания частиц.

Как правило, описание процесса столкновения любого вида сводится к определению импульсов частиц до и после столкновения (макроскопических состояний) при известных массах частиц m_i и скорости их движения v_i . В результате подобных столкновений может произойти упругий или неупругий отскок (рис.1.а), слипание частиц (рис.1.б) и разделение частиц на части с образованием новой поверхности (рис.1.в). Как правило, разрушение частиц происходит при их соударении со скоростью $V > 80$ м/сек, или при ударе частиц с такой же скоростью с рабочим органом смесителя, или при попадании частиц между мелющими телами [6]. В силу того, что подобные столкновения ведут к образованию новой поверхности раздела за счет измельчения частиц дисперсной фазы, они будут исключены из дальнейшего анализа.

В работах [9,10] отмечается, что изменение модели взаимодействия двух тел позволяет выделить локальную площадь взаимодействия неизмеримую с площадью элементарных частиц. Если принять, что сила взаимодействия P отличается от 0, $P \neq 0$, то при площади взаимодействия $S \rightarrow 0$, возникающие напряжения σ стремятся к значительной величине: $\sigma = P/S$, при $S \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow \infty$.

Возрастание P приводит к возрастанию напряжений σ_n , вызывающих пластическое деформирование зоны контакта. В работах [11,12,13] достаточно подробно описан механизм трансформации локальной зоны взаимодействия двух твердых тел. Отмечается, что такое взаимодействие приводит к возникновению трибозффектов, вызывающих локальное повышение температуры до $T=1000^\circ\text{K}$, появление жесткого и мягкого излучения, появления трибоплазмы, искажение кристаллической решетки, появление микротрещин, рис.1.г.



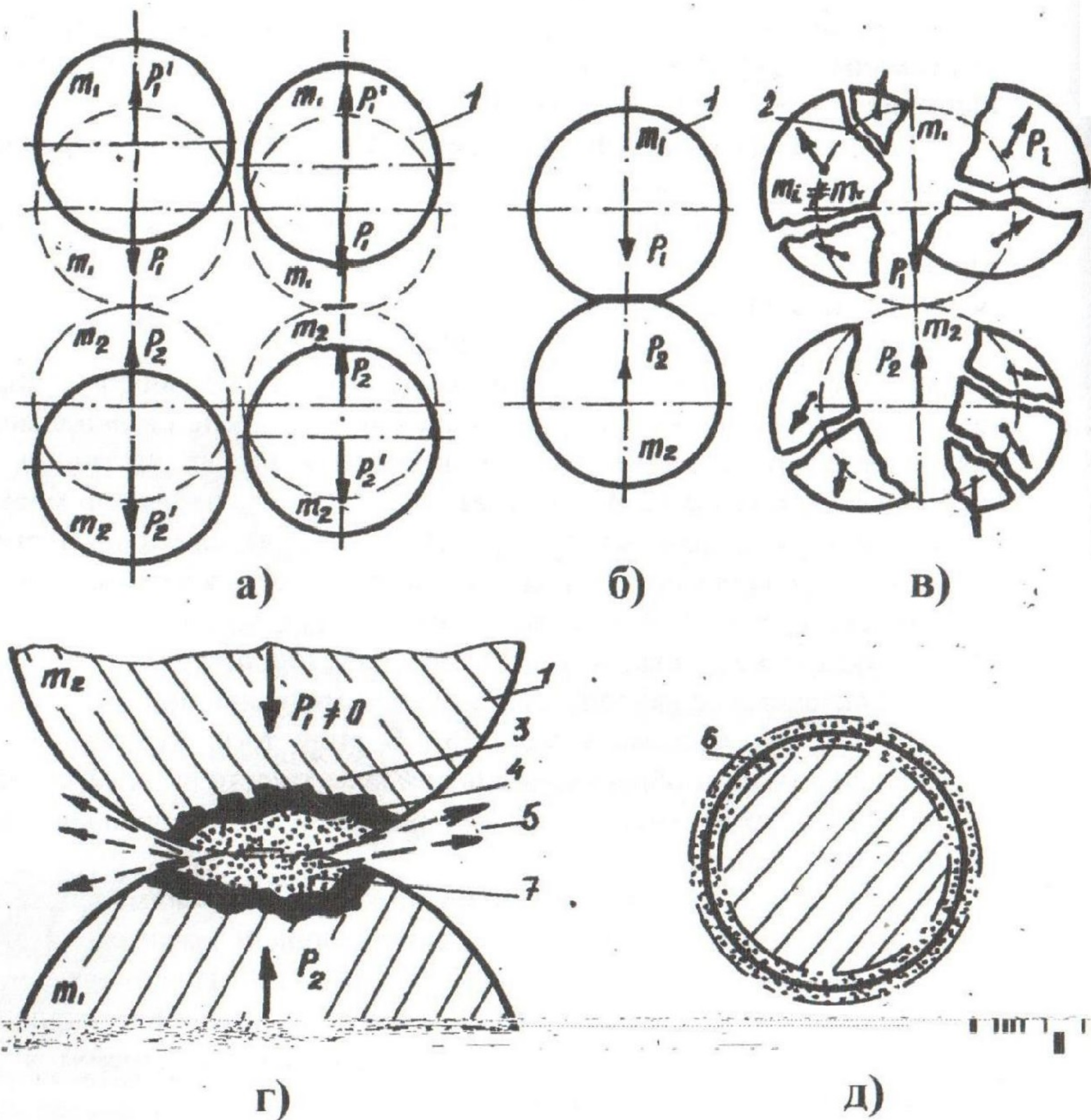


Рис. 1. Модели взаимодействия двух частиц при их упругом и неупругом столкновении без слипания (а), столкновении с последующим их слипанием (б), столкновении с образованием новых поверхностей (в), локального взаимодействия частиц (г) с образованием модифицированной поверхности частицы (д):

- 1 - частица дисперсной фазы; 2 - новые поверхности раздела;
- 3 - неискаженная структура; 4 - разупорядоченная структура;
- 5 - экзоэмиссия; 6 - модифицированная зона; 7 - трибоплазма.

Совокупные явления и процессы взаимодействия частиц при их столкновении приводят к аморфизации поверхности и повышению, тем самым, ее реакционной способности. Конечной целью столкновения частиц должно быть достаточно полное модифицирование частиц дисперсной фазы, рис.1.д.

2. Проведенные исследования показали [5,6], что время «жизни» активированного состояния обработанной поверхности твердых тел ограничено и составляет от $\tau_a=10^{-5}$ сек до $\tau_a=10^5$ сек. Это ограничивает способы полной реализации трибоэффектов в процессах, связанных с технологическими запасами материала. В случае, если активация поверхности твердого тела происходит в среде, с которой она химически взаимодействует, то время возбужденного состояния практически не играет роли. Поэтому столкновение частиц вяжущего должно происходить в воде затворения. Это должно вызвать ускорение процессов растворения и явлений гидратообразования.

Кроме того, ускорение диффузионных процессов по зонам микродефектов, которые по данным [14] превышает на несколько порядков по сравнению с диффузией через объем, углубляет фронт реакционной зоны.

Если предположить, что микродефекты неравномерно распределены, на поверхности механоактивированных частиц и сами являются качественно отличными, то фронт диффузии будет неравномерным как для мономинеральных, так и полиминеральных частиц. Это должно вызвать локальную концентрацию продуктов новой фазы на поверхности активированных частиц. Если процесс гидратообразования осуществлять в движущейся среде, то продукты новообразований могут оторваться от поверхности частиц, что вызовет выравнивание концентраций их в объеме дисперсионной среды.

Кроме того, вероятность критической концентрации зародышеобразования на поверхности будет снижаться [15], что должно вызвать вовлечение новых объемов в химические обменные процессы с дисперсионной средой.

3. Столкновение частиц, вызывающих модификацию их поверхности, должно быть достаточно частым, происходить каждый раз в других участках поверхности, возникающие при этом напряжения не должны вызывать разрушения частиц. Для выполнения главной задачи – столкновения не должны вызывать разрушения частиц, необходимо избежать условий, при которых частицы сталкиваются при встречном движении. Для этого необходимо обеспечить движение частиц в одном направлении и при этом обеспечить их столкновение и изменение ориентирования. Это

возможно осуществить в турбулентном течении, при котором жидкость совершает неустановившееся беспорядочное движение по сложным траекториям. При этом скорость в каждой точке потока хаотически изменяется [16,17]. Главным условием возникновения турбулентности при течении вязких жидкостей, является преобладание сил инерции при достаточно больших скоростях движения. Критерием оценки вида течения является число Рейнольдса $Re = \rho v l / \eta = v / \nu$,

где v и l – характерные скорость и линейный размер, а ρ , η , ν – плотность, динамическая и кинематическая вязкость жидкости. При этом всегда существует такое критическое число Рейнольдса, Re_k , при котором осуществляется турбулентное течение, $Re > Re_k$.

В турбулентном потоке частицы должны периодически сталкиваться друг с другом в зонах пересечения траекторий, в зонах возможных завихрений и в зонах переменных скоростей движения соседних потоков. Анализ литературных данных [16] показал, что при истечении жидкости из расширяющейся трубы скорость по длине течения непрерывно падает с одновременным повышением давления и вблизи стенок возникает противоположно направленное течение. Это вызывает самопроизвольное возникновение поверхности разрыва, что ведет к образованию вихрей. В этих вихрях происходит преобразование поступательного движения жидкости в тепло.

Если в зону действия невозмущенного течения ввести дополнительный источник горизонтального перемещения потока в виде лопасти, то происходит изменение направления и скорости потока. При этом форма лопастей подобрана таким образом, что за лопастями образуются вихри, обеспечивающие достаточно сложные траектории движения частиц.

Совместное действие диффузорного характера течения в расширяющейся вертикальной трубе с принудительным горизонтальным перемещением слоев жидкости с образованием вихревых зон приводит к достаточно сложным, часто пересекающимися траекториям частиц.

Если предположить, что в процессе движения частиц в таких сложных потоках, происходит их вращение, то при каждом очередном столкновении будет активироваться каждый раз новый участок поверхности. Для обеспечения как можно большего количества столкновений необходимо дисперсионную систему многократно пропустить через активную зону механоактивации. Производится это через патрубок с последующим возвратом суспензии в активную зону.

Предложенная принципиальная схема механохимической активации высококонцентрированных грубодисперсных систем

обеспечивает механоактивацию частиц дисперсной фазы, проявления трибохимических эффектов в среде с которой происходит их химическое взаимодействие и позволяет обеспечить требуемую эффективность механоактивации.

Литература

1. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Физические особенности формирования структуры композиционных строительных материалов. – Изв. вузов. Строит. и арх., № 8, 1984. – С. 59-64.
2. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Аббасханов Н.А. Бетон как композиционный строительный материал. – Строительство и архитектура. Изв. вузов, № 8, 1980. С. 61-70.
3. Барабаш І.В. Механохімічна активація мінеральних в'язучих речовин. – Навч. посібник. – Одеса: Астропрінт, 2002. – 100 с.
4. Федоркин С.И. Механоактивация вторичного сырья в производстве строительных материалов. – Симферополь: Таврия, 1997. – 180 с.
5. Хайнике Г. Трибохимия: Пер с нем. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
6. Ходаков Г.С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 308 с.
7. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. – М.: Наука, 1974. – 640 с.
8. Хинт И. О четвертом компоненте технологии // Научно-информационный сборник СКТБ «Дезинтегратор». – Таллин: Валгус, 1979. – С. 66-72.
9. Губанов В.А., Захаров В.В., Коваленко А.Н. Введение в системный анализ. – Л.: Из-во ЛУ, 1988. – 232 с.
10. Физика быстропротекающих процессов // Керкхоф Ф., Гольке В., Гольдсмит и др. Под ред. Златина Н.А. – М.: Мир.: Изд-во МГУ, 1985. - 266 с.
11. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
12. Гольдсмит В. Удар. Теория и свойства соударяющихся тел: Пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1965. – 448 с.
13. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. - М.: Металлургия, 1981.- 257 с.
14. Старк Дж. П. Диффузия в твердых телах. – М.: Энергия. – 240 с.
15. Будников П.П., Гстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.
16. Романенко П.Н. Гидродинамика и теплообмен в пограничном слое. – М.: Энергия, 1974. – 464 с.
17. Шейкин А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.