

УДК 666.9.022

МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

**Барабаш И. В., Барабаш Т. И., Стрельцов К. А., Лаит Каис Махмуд
Фаттах, Стасий Е.В. (г. Одесса)**

Рассмотрен механизм межчастичных взаимодействий дисперсной фазы в турбулентных потоках. Вследствие столкновения частичек в трибосмесителе оригинальной конструкции, возникающие трибозффекты реализуются в зонах возможных завихрений и зонах переменных скоростей движения соседних потоков. Межчастичные взаимодействия каждой гидратирующейся частицы с дисперсионной средой приводят к удалению продуктов растворения с поверхности зёрен вяжущего, что должно способствовать углублению реакций гидратации.

Организация структуры твердеющей композиции на основе цементного вяжущего, как лиофобной системы с лиофильной границей раздела фаз, в значительной степени определяется уровнем межчастичных взаимодействий, кинетикой и условием протекания гетерофазных реакций. В свою очередь, как межчастичные взаимодействия так и кинетика гетерогенных процессов, зависят от энергетического состояния поверхности частиц цементного вяжущего. Известно [1], что изменение энергетического состояния поверхности частиц достигается их механической обработкой. Механоактивация поверхностных слоёв частиц цемента реализуется в результате соударения их друг с другом, с рабочими органами помольного оборудования, ударе мелющих тел в шаровых или вибромельницах. Часть энергии расходуется на образование новых поверхностей за счёт разрушения частиц, а часть на модификацию поверхности без разрушения [2]. По данным [2] реакционная способность вяжущих материалов зависит не столько от суммарной поверхности, сколько от её состояния. Более того, изменение размера частиц в процессе механоактивации затрудняет назначение количества вяжущего и воды затворения. В связи с этим, перспективным направлением можно считать активацию портландцемента, связанную с механической обработкой поверхности частиц вяжущего без их разрушения. При

рассмотрении возможных механизмов активации портландцемента примем:

- активация частиц цемента реализуется за счёт их взаимного столкновения;

- активация поверхности частиц происходит в среде, с которой частицы должны взаимодействовать;

В работах [3,4] отмечается, что взаимодействие между соударяющимися частицами осуществляется через локальные площади контактов, соизмеримые с площадью элементарных частиц. Если принять, что сила взаимодействия между двумя частицами, 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 , вызывающих пластическое деформирование зоны контакта, что приводит к искажению кристаллической решётки, появлению микротрещин. Совокупные явления и процессы взаимодействия частиц при их столкновении приводят к аморфизации поверхности и повышению, тем самым, её реакционной способности. Конечной целью столкновения частиц должно быть достаточно полное модифицирование частиц цемента. Время «жизни» активированного состояния обработанной поверхности твёрдых тел ограничено и составляет от 10^{-5} до 10^5 сек [5]. Это ограничивает способы полной реализации трибозффектов в процессах, связанных с технологическими запасами вяжущего. В случае, если активация поверхности твёрдого тела происходит в среде с которой она химически взаимодействует, то время возбуждённого состояния практически не играет роли. Поэтому столкновение частиц вяжущего должно осуществляться в воде затворения. Механоактивация должна вызвать ускорение процессов растворения и явлений гидратообразования. Кроме того, образующиеся микродефекты в поерхностном слое частиц значительно ускоряют диффузионные процессы (по данным [1] на несколько порядков) по сравнению с диффузией через объём, углубляют фронт реакционной зоны. Столкновения частиц должны быть достаточно частыми, происходить каждый раз в других участках поверхности, а возникающие при этом напряжения не должны вызывать разрушение частиц. Для выполнения этих условий необходимо движение частиц в потоке суспензии в одном направлении и, при этом, обеспечить их столкновения при непрерывном изменении их ориентации в объёме. Это возможно осуществить в турбулентном течении, при котором жидкость совершает неустановившееся беспорядочное движение по сложным

траекториям. В турбулентном потоке частицы цемента должны периодически сталкиваться друг с другом в зонах пересечения траекторий, в зонах возможных завихрений и в зонах переменных скоростей движения соседних потоков. Известно [6], что при истечении жидкости из расширяющейся трубы скорость по длине течения непрерывно падает с одновременным повышением давления, что приводит к возникновению вблизи стенок противоположно направленного течения. Это приводит к самопроизвольному возникновению поверхности разрыва, что ведёт к образованию вихрей. Если в зону действия невозмущённого течения (рис. 1, зона 5) ввести дополнительный источник горизонтального перемещения потока в виде лопасти, то происходит изменение направления и скорости потока. Форма лопастей трибосмесителя подобрана таким образом, что за лопастями образуются вихри, обеспечивающие достаточно сложные траектории движения частиц, рис. 1, б.

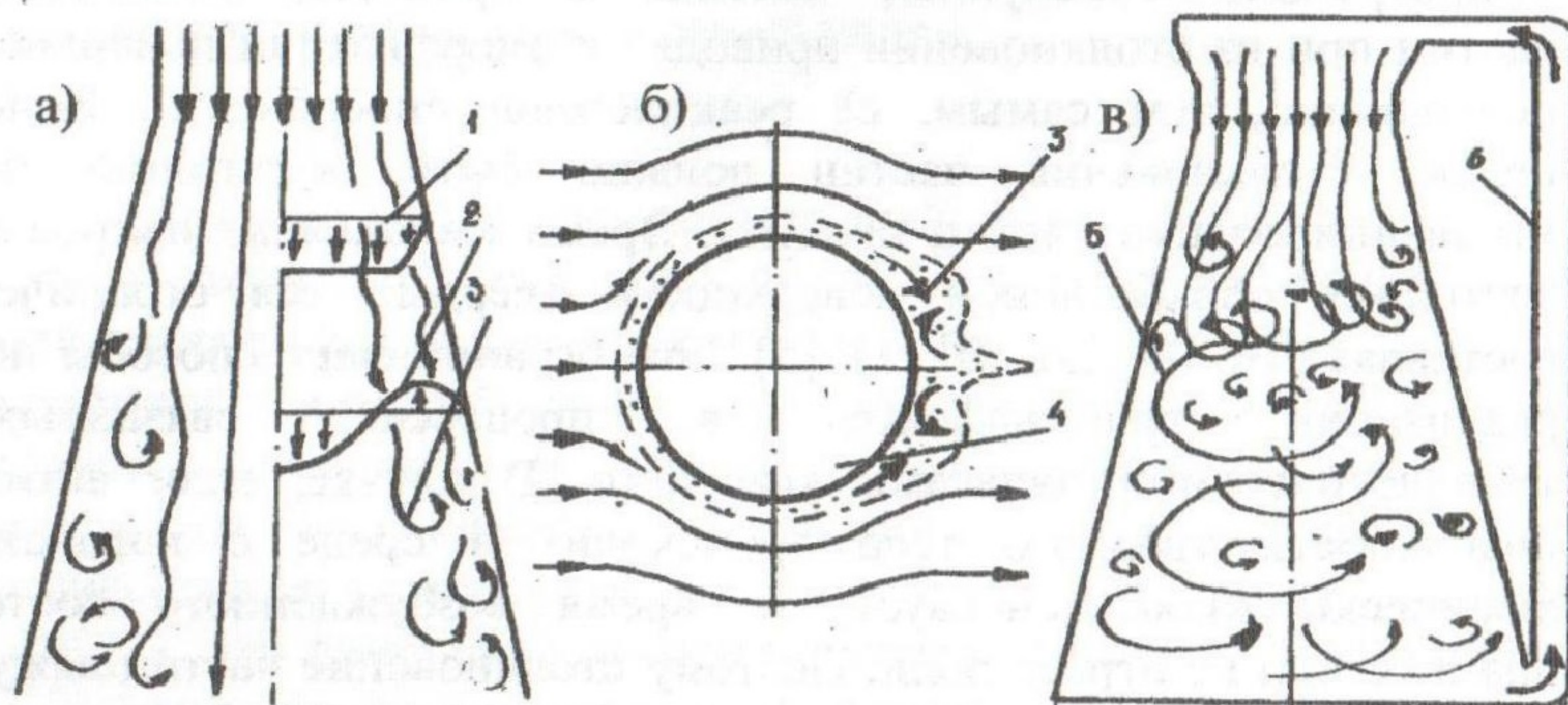


Рис.1. Схемы возникновения турбулентного потока в расширяющейся трубе (а), за частицей (б), в расширяющейся трубе с горизонтальным перемещением потоков (в):

1 - распределение скоростей в ламинарном потоке; 2 - распределение скоростей в турбулентном потоке; 3 - зона возникновения завихрений; 4 - частица; 5 - горизонтальная составляющая турбулентного потока; 6 - возврат в систему в зону активации

Совместное действие диффузорного характера течения в расширяющейся вертикальной трубе с принудительным горизонтальным перемещением слоёв жидкости с образованием вихревых зон приводит к достаточно сложным, часто пересекающимися траекториями частиц, рис. 1, в. 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 пабрубок с последующим возвратом цементной суспензии в активную зону, рис. 1, в. Предложенная принципиальная схема механохимической активации цементной суспензии реализована в лабораторном трибосмесителе с регулируемой скоростью вращения ротора с лопастями от 1800 до 4200 об /мин. Время смешивания суспензии неограниченно. При рассмотрении характера поведения жидкости в активной зоне смесителя исходим из возможности создания турбулентных потоков с вихреобразованием как в периферийных участках активной зоны, так и за лопастями, вызывающих горизонтальное перемещение жидкости. Образование вихрей сопровождается разогревом жидкости. Поэтому можно считать, что изменение температуры воды, пропускаемой через трибосмеситель, должно служить подтверждением существования турбулентного движения с образованием вихрей. Результаты проведенных экспериментов подтверждают, что при обработке воды в трибосмесителе происходит повышение её температуры, рис. 2.



Рис.2. Влияние скорости вращения ротора трибоактиватора на изменение температуры воды:

- 1 – количество оборотов 1800 мин^{-1} .
- 2 – количество оборотов 2800 мин^{-1} .
- 3 – количество оборотов 4200 мин^{-1} .

Максимальное повышение температуры наблюдается при скорости вращения ротора, равной 4200 об/мин. Снижение скорости вращения ротора замедляет повышение температуры обрабатываемой воды и при скорости вращения ротора 1800 об /мин разогрев воды после 8-и минутной обработки не превышает температуру воды после 1,5-минутной обработки её в смесителе со скоростью вращения ротора 4200 об /мин. Для подтверждения правильности выбора режимов работы скоростного трибосмесителя (количество оборотов ротора от 1800 до 4200 мин⁻¹) была использована модельная грубодисперсная система, представляющая собой водную суспензию молотого кварцевого песка с соотношением воды к песку (по массе)- 1:2. Кварцевый песок был размолот до двух удельных поверхностей – 100 и 300 м²/кг. Установлено, что смешение песчаной суспензии в исследуемом диапазоне скоростей ротора смесителя практически не изменяет удельную поверхность песка. Так, 4-х минутная обработка суспензии, при скорости вращения ротора смесителя 4200 об /мин привела к увеличению удельной поверхности песка не более чем на 5-7 %, рис. 3.



Рис. 3. Влияние времени смешения на изменение удельной поверхности $S_{уд}$ молотого кварцевого песка (1, 2) и изменение температуры песчаной суспензии (1*, 2*):

- 1, 1* – исходная удельная поверхность молотого песка 100 м²/кг
- 2, 2* – исходная удельная поверхность молотого песка 300 м²/кг

Это позволяет заключить, что предложенный механизм механоактивации реализуется в специально разработанном

лабораторном трибосмесителе. Столкновение частиц дисперсной фазы в активной зоне ведёт к модификации поверхности, что вызывает изменение физико-химических процессов и явлений на границе раздела фаз. Совокупные процессы, связанные с проявлением трибохимических эффектов, ускоряют обменные реакции зёрен вяжущего с водой [1]. Подтверждением этому являются графические зависимости, рис. 4, изменения рН - среды цементной суспензии, приготовленной традиционно (1) и механоактивированной (2). Опыты проводились с использованием бездобавочного портландцемента, размолотого до удельной поверхности $300 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Принятое количество воды затворения ($ВЦ = 0,5$) обеспечивало получение цементноводной суспензии с эффективной вязкостью $\eta = 1 \text{ Па}\cdot\text{сек}$. Время скоростного смещения суспензии принималось равным 180 сек. Определение рН - среды проводилось через каждые 15 мин твердения суспензии. Установлено, что в традиционно приготовленной суспензии щёлочность среды в заданные промежутки времени выше чем в механоактивированной суспензии. Это свидетельствует о том, что активация цемента интенсифицирует связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в кристаллогидраты.

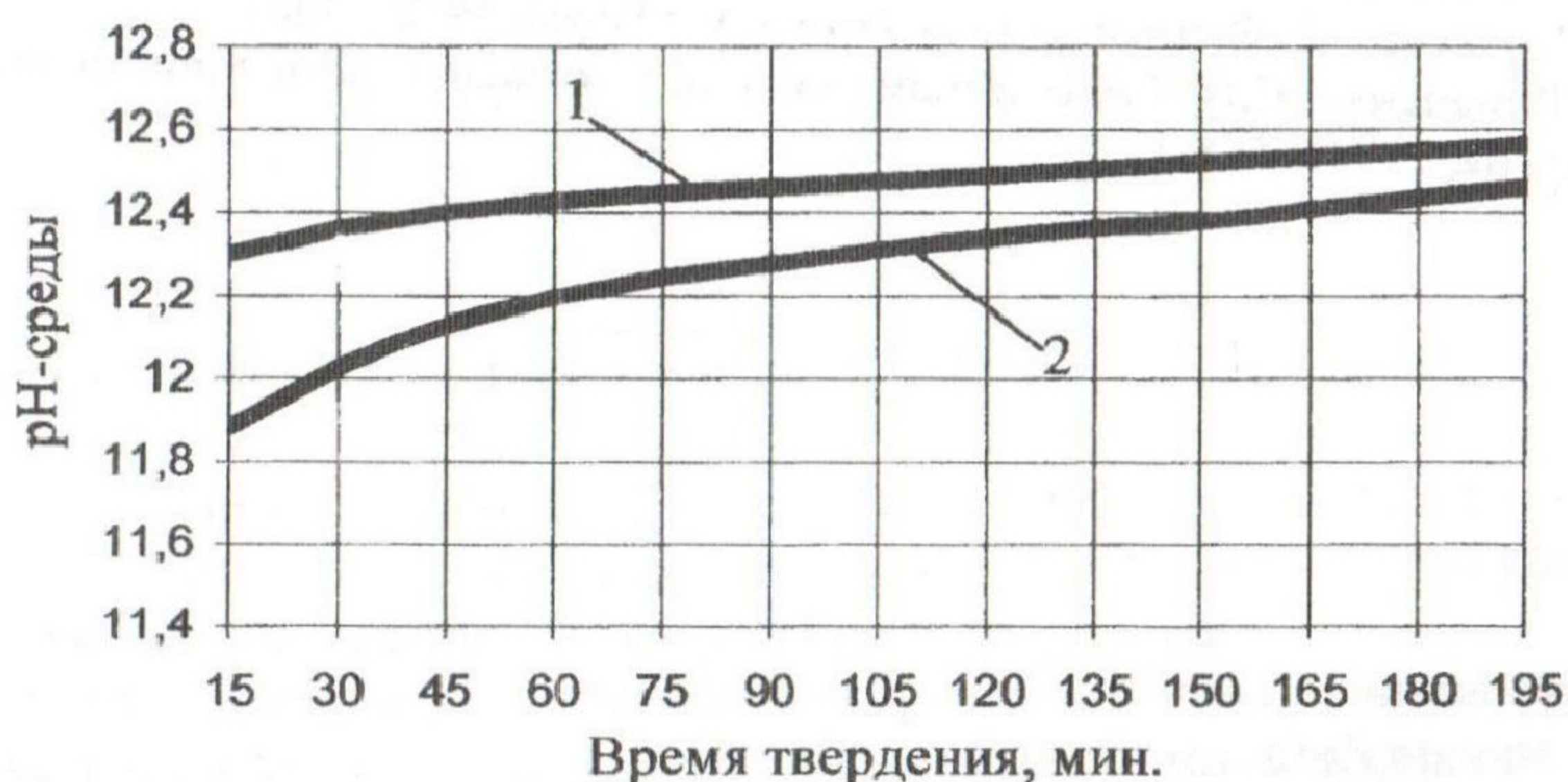


Рис.4. Зависимость рН-среды от технологии приготовления цементноводной суспензии:

- 1 – традиционная технология;
- 2 – механоактивированная суспензия ($V_p = 4200 \text{ об/мин}$)

Выводы

1. Конструктивные особенности трибосмесителя и предложенные режимы его работы позволяют создавать в активной зоне турбулентные потоки, обеспечивающие столкновения частиц дисперсной фазы без с аморфизацией их поверхности.
2. Подтверждением повышения активности поверхностного слоя цементных частиц в турбулентных потоках является изменение рН – среды твердеющей цементноводной суспензии. Установлено, что механоактивация зёрен цемента ускоряет связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в кристаллогидраты.

Литература

1. Хайнике Г. Трибохимия. Пер. с нем.- М.: Мир, 1987.-582 с.
2. Хинт И. О четвёртом компоненте технологии. // научно- информационный сборник СКТБ «Дезинтгенератор».- Таллин: Валгус, 1979.- С. 66-72.
3. Физика быстропротекающих процессов.// Керкхоф Ф., Гольке В. И др. Под ред. Златина Н.А.- М.: Мир. Изд-во МГУ, 1985.- 266 с.
4. Фудзин Т., Дзако М.Механика разрушения композитных материалов.- М.: Мир, 1982- 232 с.
5. Ходаков Г.С.Физика измельчения.- М.: Наука,1972.- 308 с.
6. Романенко П.Н. Гидродинамика и теплообмен в пограничном слое.- М.: Энергия, 1974.- 464 с.