

В.П. КРАВЧЕНКО, инж., ПАО «ММК им. Ильича», Мариуполь,
В.Ф. ГАНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «НГУ», Днепропетровск

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРОЧНОСТНЫЕ (ВЯЖУЩИЕ) СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

На основании анализа процессов, возникновения под воздействием на кристалл внешней разрушающей нагрузки, валентно-ненасыщенных связей (химически активных, например, у оксидов ион-радикалов O^-), сделан вывод о тождественности при диспергировании повышения поверхностной активности и прочностных (вяжущих) свойств доменных шлаков.

Ключевые слова: поверхностная активность, валентно-насыщенные связи, диспергирование, доменные шлаки, прочность.

Были исследованы взаимосвязь между результатами измельчения (гранулометрический состав, средний размер частиц – d_{cp} , удельная поверхность – S) и поверхностной активностью (σ) дисперсных порошков доменного шлака. Активация путем измельчения доменных шлаков проводилась в струйном аппарате лабораторного типа УСИ-20.

В результате проведенных исследований установлены параметры тонкодисперсного измельчения ($d_{cp} = 6 - 12$ мкм, $S = 9,2$ м²/г) – заштрихованная зона на рис. 1 [1].

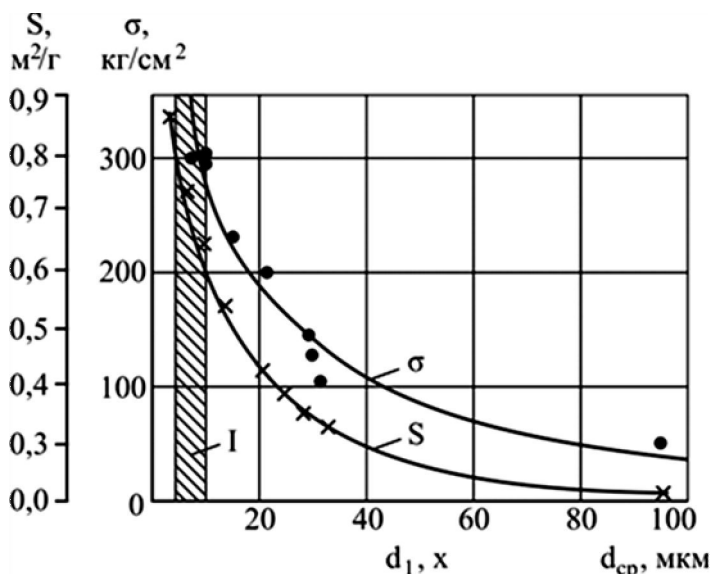


Рис. 1 – Зависимость активности шлаков σ и удельной поверхности S от размера частиц d_{cp}

При указанных значениях d_{cp} и S прочностные характеристики (показатели активности) измельченных доменных шлаков повышаются до $\sigma = 300 - 400$ кг/см² (рис. 2) кривые 1, 2, [2]. Для характеристики способности доменных шлаков усиливать прочностные (вяжущие) свойства в данной работе используется термин – поверхностная активность.

© В.П. Кравченко, В.Ф. Ганкевич, 2013

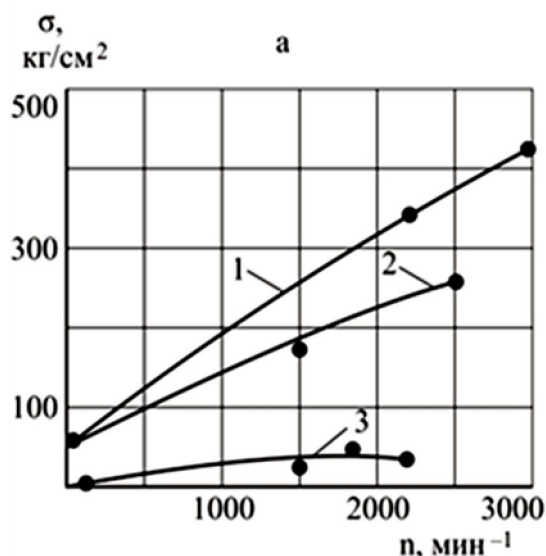


Рис. 2 – Изменение активности (прочности) в результате обработки в струйной установке доменных шлаков, 1, 2 свежие граншлаки; 3 – отвалы (лежалые 10 лет) шлаки.

Для обоснования целесообразности такого использования термина поверхностная активность или просто активность, рассмотрим следующее:

1. Процессы, протекающие в кристалле при его разрушении

Как известно, разрушение и пластическая деформация твердого тела сопровождается рядом неравновесных процессов: эмиссией электронов и ионов, триболюминесценцией, различного рода излучениями и т.д. [3]. Согласно теории активных поверхностных состояний, при разрушении твердого тела под воздействием внешней нагрузки изменяются свойства атомов на поверхности в отличие от свойств атомов, находящихся в объеме кристалла [3].

С точки зрения зонной теории твердого тела возникновение поверхностных состояний электронов вызвано нарушением периодичности взаимодействия при переходе от регулярного объема к его границе, т.е. поверхности. Появляются особые состояния, когда образуются свободные валентности на поверхности – разорванные связи (dangling bonds). Появляются валентно-ненасыщенные атомы, которые обуславливают высокую реакционную способность новой поверхности [3].

На рис. 3 представлена идеализированная модель дефектной структуры частицы, формирующейся в процессе механической обработки порошков [4].

Образование под влиянием внешней разрушающей нагрузки химически активной разупорядоченной поверхности, например, у оксида MgO, объясняется тем, что число соседей у каждого иона становится меньше, а межатомное расстояние больше, чем в регулярной решетке. В таких разупорядоченных областях ослаблено электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость ионов. Потеря устойчивости приводит к потере электрона, т.е. к превращению иона O^{2-} в химически активный ион-радикал $O^{\cdot-}$. Появляются валентно-ненасыщенные атомы, которые обеспечивают высокий показатель поверхностной активности у образовавшихся при измельчении новых частиц [4]. Рассмотрим происходящее под влиянием внешней разрушающей

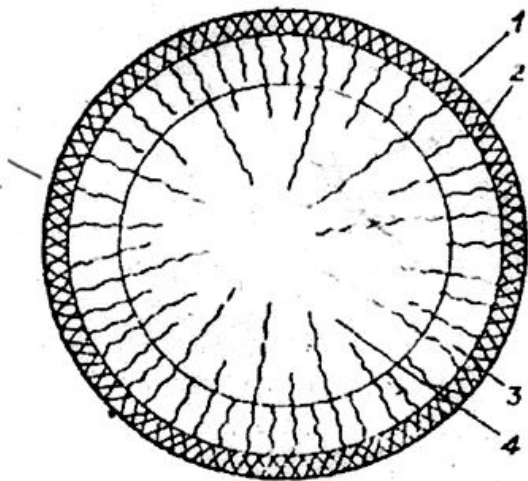


Рис. 3 – Модель дефектной структуры частицы, формирующейся в процессе механической обработки порошков: 1 – поверхностный слой, содержащий сорбированные газы; 2 – поверхностный, сильно разупорядоченный слой; 3 – приповерхностный пластически деформированный слой, содержащий микротрещины; 4 – слабо искаженное ядро частицы.

нагрузки изменения, например, в кристалле MgO. В исходном кристалле MgO ширина запрещенной зоны близка к 8эВ [5]. Для разупорядоченного кристалла край полосы поглощения на спектре диффузионного отражения смещается на 3 – 4 эВ, т.е. энергия ионизации снижается до 4 эВ. Происходит электронный переход от аниона к катиону и возникает активное возбужденное поверхностное состояние $Mg^{+}O^{-}$ [5]. В этом случае при механическом разрушении – активации происходит образование кислородной вакансии, электрон переходит на вакансию и образуется F-центр (вакансия, захватывающая по одному электрону).

Аналогичные эффекты при образовании под воздействием внешней разрушающей нагрузки новой поверхности с высокой реакционной способностью за счет появления валентно – ненасыщенных атомов, т.е. ион – радикалов, наблюдается и у других оксидов.

Поэтому такие же эффекты образования реакционно-активных поверхностных состояний должны наблюдаться при измельчении – активации доменных шлаков, представляющих собой по химическому составу целый комплекс оксидов Ca, Mg, Si, Fe и др.

Из выше изложенного следует, что валентно-ненасыщенные атомы обеспечивают высокий показатель поверхностной активности у образовавшихся при измельчении новых частиц.

Можно предположить, что наибольший показатель поверхностной активности достигается при образовании валентно-ненасыщенных связей на всей поверхности новых частиц, что достигается при высокой степени измельчения – диспергировании.

Этот процесс имеет место при активации доменных шлаков тонкодисперсным измельчением в струйной установке.

2. Влияние на поверхностную активность среды

Большое влияние на процесс диспергирования оказывают добавки по-

поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Согласно Ребиндеру [6], изменение свойств материала под влиянием ПАВ обусловлено снижением свободной поверхностной энергии и как следствие, уменьшением работы необходимой для увеличения поверхности.

При адсорбции ПАВ происходит ослабление связей поверхностных атомов с другими атомами, возникают индуцированные адсорбцией поверхностные заряды и поверхностные структуры.

Результатом этого является более легкое образование зародышевых микротрещин.

ПАВ, попадая в область микротрещин, вследствие снижения поверхностной энергии, облегчает развитие в трещину разрушения.

Этот эффект тем сильнее, чем выше дефектность структуры.

Диспергирование твердых тел в адсорбционно-активной среде (40 – 80 % от массы материала) приводит к многократному увеличению удельной поверхности по сравнению с диспергированием на воздухе.

Интенсивность диспергирования с содержанием 40 % воды достигает максимальных значений [7].

Вода выступает как поверхностно-активное вещество и удельная поверхность при диспергировании в воде значительно превосходит таковые, полученные на воздухе, следовательно, влияние ПАВ на поверхностную активность проявляется в интенсивном образовании новых поверхностей путем снижения потребной энергии для разрушения твердого тела.

3. Взаимосвязь поверхностной активности и прочностных (вяжущих) свойств доменных шлаков

Как известно, вяжущие свойства доменные шлаки проявляют при реакции гидратации и как установлено исследованием [1, 2], тем выше, чем выше степень измельчения, т.е. высокие вяжущие свойства, проявляют шлаки, приобретающие при измельчении новые активные поверхностные состояния с валентно-ненасыщенными атомами.

Появление на образовавшейся новой поверхности у оксидов химически активного иона-радикала O^- повышает реакционную способность новой поверхности которая проявляется при гидратации повышением прочностных (вяжущих) свойств тонкодисперсных шлаков, т.е. повышение поверхностной активности тождественно повышению вяжущих свойств дисперсных (активированных) доменных шлаков.

Выводы

В проведенной исследовательской работе автором не ставилась задача установления взаимосвязи поверхностной активности и вяжущих (прочностных) характеристик в аналитическом выражении.

Известно, что с ростом степени измельчения растет и число образующихся новых поверхностей, содержащих химически активный ион-радикал O^- , придающий новой поверхности высокую реакционную способность.

Можно предположить, что поверхностная активность достигает максимального значения, когда вся поверхность содержит валентно-ненасыщенные атомы, потерявшие под влиянием внешней нагрузки по одному электрону. Но с увеличением степени измельчения возрастают и вяжущие характеристики шлаков, достигая наибольшего значения, как установлено исследованием, определенных размерных параметров частиц ($d_{cp} = 6 \div 12$ мкм, (рис.1)) и соответствующих вяжущих характеристик ($\sigma = 300 - 400$ кг/см², (рис. 2)).

В данном случае рост вяжущих свойств дисперсных порошков доменных шлаков можно объяснить тем, что при данных параметрах измельчения имеет место образование на новых поверхностях наибольшего числа валентно-ненасыщенных связей, которые обеспечивают высокую реакционную способность – поверхностную активность и высокие вяжущие свойства, т.е. повышение поверхностной активности, тождественно повышению прочностных (вяжущих) свойств дисперсных порошков доменного шлака.

Следовательно, поверхностная активность может употребляться и для характеристики прочностных (вяжущих) характеристик при реакциях гидратации измельченных доменных шлаков или употреблять термин – активность шлаков.

Список литературы: 1. *Кравченко В.П.* Влияние гранулометрических характеристик на гидравлическую активность доменных шлаков / *В.П. Кравченко* // *Збагачення корисних копалин.* – 2012. – № 50 (91). – С. 56 – 60. 2. *Кравченко В.П.* Активация доменных шлаков / *В.П. Кравченко* // *Вісник ПДТУ.* – 2010. – Вип. 21. – С. 17 – 20. 3. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов / *Е.Г. Авакумов.* – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение АН СССР, 1986. – 305 с. 4. *Власова М.В.* Изучение процесса механического активирования твердых тел методом ЭПР / *М.В. Власова, П.Г. Каказей* // *Изв. СО АН СССР.* – 1983. – № 12, Вып. 5. – (Серия: химические науки). – С. 40 – 45. 5. *Берестецкая И.В.* Реакционная способность поверхности трения MgO / *И.В. Берестецкая, П.Ю. Бутягин, И.В. Колбанов* // *Кинетика и катализ.* – 1983. – Т. 24, № 2. – С. 441 - 448. 6. *Ребиндер П.А.* Понижение прочности поверхностного слоя твердых тел при адсорбции поверхностно-активных веществ / *П.А. Ребиндер* // *Журнал техн. физики.* – 1992. – Т. 2. – С. 726 – 755. 7. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения / *Г.С. Ходаков.* – М.: Наука, 1972. – 302 с.

Поступила в редколлегию 17.08.13

Поверхностная активность и прочностные (вяжущие) свойства активированных доменных шлаков / В.П. КРАВЧЕНКО, В.Ф. ГАНКЕВИЧ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 50. – Бібліогр.: 7 назв.

На підставі аналізу процесів, виникнення під дією на кристал зовнішнього руйнівного навантаження, валентно-ненасичених зв'язків (хімічно активних, наприклад, у оксидів іон-радикалів $O^{\cdot-}$), зроблений висновок про тотожність при диспергуванні підвищення поверхневої активності і міцнісних (в'язучих) властивостей доменних шлаків.

Ключові слова: поверхнева активність, валентно-насичені зв'язки, диспергування, доменні шлаки, міцність.

Based on analysis of the processes under the influence of an external crystal at breaking load valence unsaturation (reactive, for example, ion oxide radicals $O^{\cdot-}$) concluded identity by dispersing increasing of the surface activity and strength (binding) properties blast-furnace slag.

Key words: surface activity, valence-saturated bonds, dispersion, blast furnace slag, strength.