

ВЛИЯНИЕ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ДИСПЕРСИЙ

**Гузий С.Г., к.т.н., с.н.с., Кривенко П.В., д.т.н., проф.,
Абдулла Аль Мусаи Д., аспирант**

Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры, Украина

Щелочные алюмосиликатные дисперсии имеют широкое практическое применение [1-5] и привлекают все большее внимания как объект коллоидно-химических исследований. Характерной особенностью данных дисперсий есть возникновение и развитие пространственных сеток – дисперсных цеолитоподобных структур, которые определяют весь комплекс структурно-механических свойств этих систем, возможность их применения в качестве вяжущих веществ для получения эффективных защитных покрытий.

Свойства щелочных алюмосиликатных дисперсий зависят от ряда показателей, наиболее важными с которых являются содержание твердой фазы и природа дисперсионной среды. Повышение объемного содержания твердой фазы приводит к увеличению количества между частичных контактов в единице объема дисперсии и, как следствие, к формированию коагуляционной структуры, которая обеспечивает стойкость дисперсной системы к внешним влияниям [6-8]. Благодаря высокоразвитой межфазовой поверхности щелочные алюмосиликатные дисперсии проявляют высокую чувствительность к добавкам, введение которых влияет на весь спектр составляющих поверхностных явлений на границе раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда, что впоследствии, приводит к кардинальным изменениям структурно-реологических свойств дисперсии [6-11]. Понимание данного процесса важно с точки зрения технологии получения высоконаполненных щелочных алюмосиликатных дисперсных систем, а именно: управление процессом раннего структурообразования, формированием промежуточных и конечных свойств разрабатываемого материала.

Целью данной работы является изучение влияния кавитационной обработки на реокинетические свойства щелочных алюмосиликатных дисперсий.

Применение кавитационных технологий позволит получить дисперсии, которые по своим основным характеристикам значительно отличаются от свойств дисперсий, полученных по традиционным технологиям, как в вопросах раннего структурообразования, так и в вопросах их наполнения.

Для реализации поставленной цели использовали кавитационное оборудование (рис. 1), а в качестве объекта исследований – классическую щелочную геоцементную дисперсию вида $K_2OAl_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 20H_2O$ на основе каолина Просьяновского месторождения и раствора KOH.

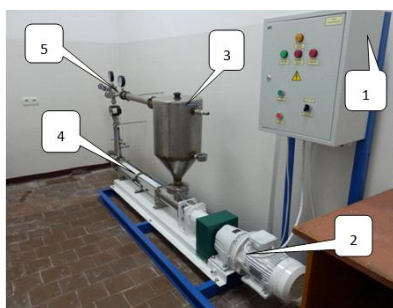
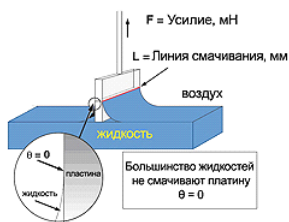


Рис. 1. Внешний вид гидродинамического кавитатора: 1 - пульт управления; 2 - мотор-редуктор; 3 - реактор; 4 - винтовой насос; 5 - гомогенизатор

Изучали влияние параметров кавитационной обработки (давление, температура и время) на изменение растекаемости (жизнеспособности), динамической вязкости, текучести и удельного электрического сопротивления дисперсий во времени, а также поверхностное/межфазное натяжение дисперсии без и после кавитационной обработки методом пластины (метод Вильгельми, рис. 2, а). С помощью данного прибора (рис. 2, б) определяли усилие отрыва пластины от поверхности дисперсии, а величину поверхностного натяжения рассчитывали по формуле (1):

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

где F – сила отрыва пластины, Н; L - длина смачиваемой поверхности, м; θ - краевого угла смачивания, $\cos \theta = 1$



а)

б)

Рис. 2. схема метода пластины Вильгельми (а) и внешний вид прибора (б) для определения поверхностного/межфазного натяжения щелочной алюмосиликатной дисперсии

Энергию активации процесса определяли по формуле (2):

$$E = \operatorname{tg} \varphi \cdot R, \quad (2)$$

где tg угол наклона кривой зависимости $p=f(t)$; $R=8,31$ Дж/мольК универсальная газовая постоянная.

Общее время кавитационной обработки составило 15 мин. На кривой изменения давления (рис. 3, а), можно отметить всплески давлений после 1, 5, 7, 8, 12 и 14 минутах обработки, которые свидетельствуют об изменении энергии активации данного процесса: при $P_1=1,3$ атм, $E=10,26$ Дж/мольК, при $P_2=1,5$ атм, $E=2,7$ Дж/мольК, при $P_3=3,5$ атм, $E=12,32$ Дж/мольК, при $P_4=7$ атм, $E=22,83$ Дж/мольК и при $P_5=8$ атм, $E=4,42$ Дж/мольК.

Вполне естественно, что при скачкообразных изменениях давления происходит и повышение температур в кавитаторе и реакторе (рис. 3, б). Данному повышению температур дисперсии способствует схлопывание парогазовых пузырьков, которое сопровождается значительным выбросом энергии в жидкую фазу дисперсионной среды и резким подъемом температуры. Важно отметить, что в диапазоне изменений давлений от 1 до 2 атм., температур от 13 до 20С, числе кавитации $X=0,291$ отмечается пленочная кавитация, которая переходит в суперкавитацию при следующих параметрах: число кавитации $X=0,0881$, изменении давления от при от 2 до 9 атм. и повышение температуры от 20 до 35С. Как раз суперкавитационный режим обработки щелочных алюмосиликатных дисперсий способствует интенсивному образованию зародышей цеолитоподобных наноструктур за счет увеличения объем-

ной концентрации воздушных микрополостей и микрочастиц дисперсной фазы [12-15].

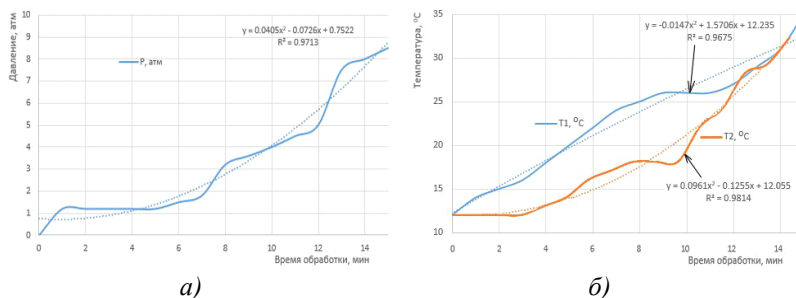


Рис. 3. Кинетика изменения давления и температуры геоцементной дисперсии в зависимости от времени обработки: P- давление в кавитаторе; T1 и T2 - температура в кавитаторе и реакторе

Поверхностное натяжение дисперсии при температуре внешней среды 20С без обработки составило величину $185,410^{-3}$ Н/м, а после кавитационной обработки – $166,310^{-3}$ Н/м.

Расчетные изменения энергии активации щелочной алюмосиликатной дисперсии свидетельствует о прохождении следующих процессов: диспергация (при $E=10,26$ Дж/мольК), интенсивное массорастворение твердой фазы (каолина) дисперсии ($2,7$ Дж/мольК), образование гелей активных щелочных алюмосиликатных комплексов ($E=22,83$ Дж/мольК), минуя стадию золь, с последующей их кристаллизацией ($E=4,42$ Дж/мольК) по следующей схеме (рис. 4).

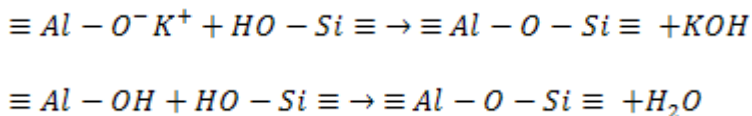


Рис. 4. Схема образования активных щелочных алюмосиликатных комплексов

После завершения кавитационной обработки щелочной алюмосиликатной дисперсии исследовали во времени изменения ее растекаемости, динамической вязкости, текучести в период от 1 до 6 часов твердения (рис. 5, рис. 6), и раннего структурообразования по кинетике изменения удельного сопротивления (рис. 7).

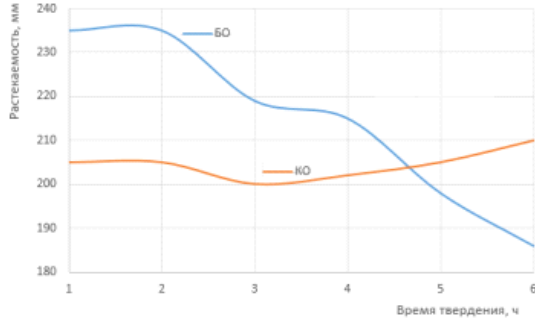


Рис. 5. Кинетика растекаемости щелочных алюмосиликатных дисперсий в зависимости от времени твердения: БО – без кавитационной обработки; КО – после кавитационной обработки

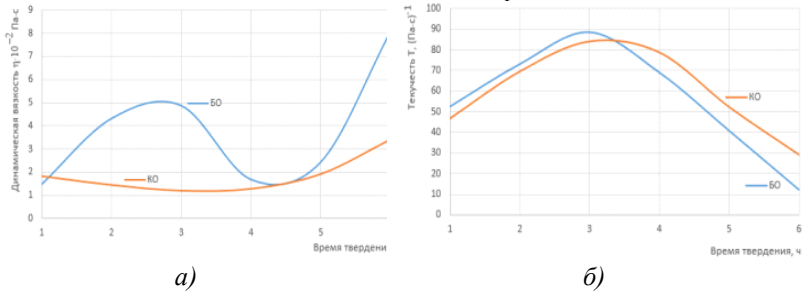


Рис. 6. Кинетика изменения динамической вязкости (а) и текучести (б) щелочных алюмосиликатных дисперсий в зависимости от времени твердения: БО – без кавитационной обработки; КО – после кавитационной обработки

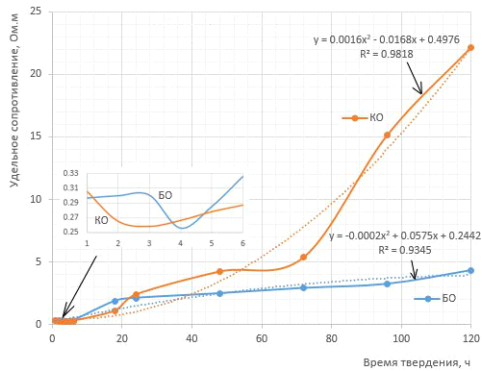


Рис. 7. Кинетика изменения удельного сопротивления щелочных алюмосиликатных дисперсий во времени: БО – без обработки; КО – после кавитационной обработки

Растекаемость дисперсий без кавитационной обработки в период от 1 до 6 часов твердения уменьшается от 235 до 186 мм (рис. 5). Данное уменьшение растекаемости связано с увеличением доли растворенных частиц каолина в объеме дисперсионной среды [10, 11].

Уменьшение значений растекаемости не отмечаются в дисперсии, прошедшей кавитационную обработку. Растекаемость дисперсии в исследуемом промежутке времени увеличивается от 205 до 210 мм. Увеличению растекаемости способствует тот факт, что основные массорастворимые процессы каолина закончились к 7 минуте кавитационной обработки (рис. 3, а), а начиная с 8 минуты обработки происходит образование алюмосиликатных наноккомплексов (рис. 4) [10], обеспечивающих формирование коагуляционной структуры дисперсии, стойкой к внешним влияниям.

Данный факт подтвержден изменением динамической вязкости дисперсии в процессе твердения. Как видно на рис. 6, а, в необработанной дисперсии наблюдаются участки повышения вязкости от 1,48 до 4,4810⁻² Пас и от 1,69 до 8,0710⁻² Пас в период от 1 до 3 час и в период от 4 до 6 час.

Щелочная алюмосиликатная дисперсия после кавитационной обработки в период от 1 до 6 час более медленно изменяет свою вязкость от 1,82 до 3,4110⁻² Пас, что свидетельствует о протекании выше описанного процесса.

Данные изменения динамической вязкости и текучести характерны для процессов массорастворения дисперсий без кавитационной обработки и очень медленного начального процесса структурообразования калиевых цеолитов типа К-G, К-F и К-I [15], что подтверждается незначительным повышением удельного сопротивления от 1,89 до 4,33 Омм в период от 18 до 120 час (рис. 7).

Данные изменения динамической вязкости и текучести характерны для процессов массорастворения дисперсий без кавитационной обработки и очень медленного начального процесса структурообразования калиевых цеолитов типа К-G, К-F и К-I [16, 17], что подтверждается незначительным повышением удельного сопротивления от 1,89 до 4,33 Омм в период от 18 до 120 час (рис. 7).

Несколько по-иному проходят процессы структурообразования дисперсий после кавитационной обработки – процессы массорастворения каолина в дисперсионной среде отсутствуют, поэтому, на начальных этапах твердения от 1 до 18 часов отмечены незначительные колебания значений удельного сопротивления (рис. 6). В период от 18 до 48 час наблюдается рост удельного сопротивления от 1,11 до 4,22 Омм, данный рост сопротивления косвенно подтверждает образование заро-

дышей синтетического цеолита типа К-І. Дальнейшее повышение значений удельного сопротивления от 4,22 до 22,16 Ом свидетельствует об интенсивном образовании калиевых цеолитов типа К-Г и К-Ф [10, 15-17].

Вывод

Изучено влияние параметров кавитационной обработки на реологические свойства щелочных алюмосиликатных дисперсий. Показано, что в суперкавитационном режиме (число кавитации $X=0,0881$, давление 8 - 9 атм., температура 35С) обработки снижается в 1,11 раза поверхностное натяжение дисперсии по сравнению с необработанной; стабилизируется растекаемость и динамическая вязкость дисперсии, повышается в 2,4 раза текучесть дисперсии. При энергии активации $E=22,83$ Дж/мольК создаются благоприятные условия для образования зародышей цеолитоподобных калиевых нанокмплексов, способствующих более ускоренному образованию устойчивой коагуляционной структуры щелочной алюмосиликатной дисперсии.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение фазового состава щелочных алюмосиликатных дисперсий и обобщенной модели кавитирующих конденсированных сред.

Summary

The paper presents data on the effect of cavitation processing parameters on the rheological properties of alkali aluminosilicate dispersions. Shown in supercavitation mode (number of cavitation $X = 0,0881$, pressure 8 - 9 atm., the temperature 35C) treatment decreases the surface tension of 1.11 times compared with the dispersion of untreated; stabilized flow and dynamic viscosity of the dispersion is increased by 2.4 times the fluidity of the dispersion. When the activation energy $E = 22.83$ J / molK creates favourable conditions for the nucleation of potassium zeolite nanocomplexes contributing more accelerated the formation of stable coagulation structure alkali aluminosilicate dispersion.

1. Кривенко П.В. Щелочные алюмосиликатные полимеры / П.В. Кривенко, Ж.В. Скурчинская, О.А. Бродко, Г.В. Желудков // Тез. докл. III Междунар. научн. конф. "Материалы для строительных конструкций". ІСМВ'94. - Днепропетровск. - 1994. - С. 13. 2. Кривенко П.В. Дослідження впливу фазового складу продуктів тверднення лужних алюмосилікатних зв'язувальних агентів на корозійну стійкість мінералоподібного штучного каменю / П.В. Кривенко, Ж.В. Скурчинська, О.М. Петропавловський, Г.М. Попель. // Хімічна промисловість України. - 1998. - № 4. - С. 66-71. 3. Guziy S.G. Features of processes of

structurization of binders compositions in the system “ $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ” / S.G. Guziy // XII Symposium on Science and Research in the Silicate Chemistry, Chemistry of no silicate binders and technology application SILICHEM, September 19-21 2007: proc. – Brno, 2007. - P. 35-41. 4. Guziy S.G. Research of a microstructure of an artificial stone of a binder composition in system $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ / S.G. Guziy // Non-Traditional cement&Concrete III of the Intern. Symp. Brno University of Technology, June 10-12 2008: proc. - Brno, 2008. – P. 312-319. 5. Гузий С.Г. Щелочные алюмосиликатные вяжущие композиции на основе глинозема: основы синтеза, технологии получения и применения [Электронный ресурс] / Международная научно-практическая конференция “Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке” / С.Г. Гузий. -. Москва, 2008. 6. Овчинников П.Ф. Реология тиксотропных систем / П.Ф. Овчинников, Н.Н. Крутлицкий, Р.В. Михайлов // К.: Наук. Думка, 1972. 7. Ребиндер Е.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия / Е.А. Ребиндер // М.: Наука, 1979. 8. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев // М.: Химия, 1980. 9. Pavel Krivenko, Sergey Guziy, Hameedi Abdullah Jafar Al-Musaedi Atmospheric Corrosion Protection of Metallic Structures Using Geocements-based Coatings / Solid State Phenomena Vol. 227 (2015) pp 239-242 Online available since 2015/Jan/29 at www.scientific.net © (2015) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.227.239 10. Kryvenko P.V., Guziy S.G., Abdullah Al Musa J. 2014: Effect of Cavitation Treatment on Nanostructuring of Alkali Aluminosilicate Dispersions. Proc. VI Intern. Conf. on Nano-Technology in Construction (NTC 2014), Cairo, Egypt, pp. 52-64. 11. Guziy, S.G., Terenchuk, S.A. 2010: Research of physical properties of alkali aluminosilicate suspensions after cavitation treatment. NTU "KhPI" Scientific Journals. Collection of scientific papers. Special issue “Chemistry, chemical technology and environment”, Kharkov: NTU "KhPI", No.65, pp. 119-126. 12. Стебновский С.В. Реологическая модель объемного растяжения ньютоновских жидкостей / С.В. Стебновский // ПМТФ. – 1998. – Т. 39. - № 1. – С. 129-140. 13. Стебновский С.В. К построению реологической модели кавитирующих дисперсных жидких сред / С.В. Стебновский // ПМТФ. – 1996. – Т. 37. - № 1. – С. 129-138. 14. Рейнер М. Реология. – М.: Наука, 1965. 15. Стебновский С.В. Обобщенная реологическая модель кавитирующих конденсированных сред / С.В. Стебновский // ПМТФ. – 2001. – Т. 2. - №43. – С. 116-129. 16. Гузий С.Г. Особливості фізико-хімічних процесів структуроутворення штучного каменю в системі “ $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ” / С.Г. Гузий, Б.Я. Константиновський, М.В. Суханевич // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”. – 2007. – № 602. - С. 36-41. 17. Гузий С.Г. Особливості фізико-хімічних процесів структуроутворення вспінених алюмосиликатних в'язучих речовин і теплоізоляційних поризованих бетонів на їх основі / С.Г. Гузий // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. “Теорія і практика будівництва”. – 2007. – № 602. - С. 27-35. 18. Гузий С.Г. Отримання поризованих заповнювачів в системі “ $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ” / С.Г. Гузий, Б.Я. Константиновський, М.В. Суханевич // Нові технології в будівництві. - №2(14). – 2007. – С. 36-40.