

УДК 534.1:620.178.2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. Б. УРЬЕВ, академик П. А. РЕБИНДЕР

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР И ИХ РОЛЬ В ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Для эффективного управления процессом образования дисперсных материалов и твердых тел с заданной структурой и свойствами необходимо изучить закономерности структурообразования на всех этапах, начиная с момента взаимодействия твердых и жидких дисперсных фаз до завершения фазовых переходов в системе (^{1, 2}).

Наиболее эффективно управление процессом структурообразования осуществляется на его начальных стадиях, в период превалирования в системах структур коагуляционного типа. Именно в этот период свойства

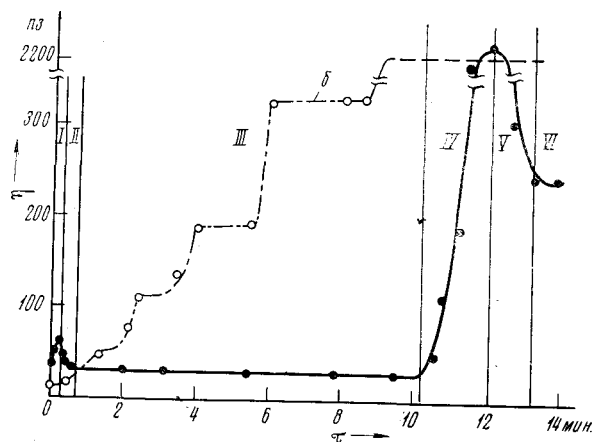


Рис. 1. Стадии образования и разрушения коагуляционных структур. а — смещение при вибрации $I = I_k$, б — смещение без вибрации

структуры в основном определяют плотность, однородность и дисперсность конечной структуры реальных твердых тел и дисперсных материалов после завершения фазовых переходов (кристаллизации, полимеризации и т. д.).

Ранее было показано (³), что оптимальная форма воздействий на систему при смешении дисперсных фаз, уплотнении систем и их деформации в период преимущественно коагуляционного структурообразования, это вибрационные воздействия в сочетании с малыми добавками поверхностноактивных веществ.

Для установления закономерностей образования высоконаполненных тонкодисперсной твердой фазой тиксотропных коагуляционных структур исследовались особенности изменения при вибросмешении макроструктуры модельной системы, образованной дисперсией природного кальциевого бентонита (CaB) в сочетании с тонкодисперсным ($S = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$) квар-

цем: соотношение по весу $\text{CaB}:\text{SiO}_2 = 20:80\%$, водотвердое отношение $\text{B}/\text{T} = 0,19 \div 0,25$.

Преимущественное значение смещения по сравнению с остальными технологическими процессами определяется тем, что основы будущей структуры закладываются уже в процессе взаимного распределения образующих ее компонентов.

Кинетика структурообразования изучалась в процессе смешения исходных твердой и жидкой фаз в специально сконструированном лопастном вибросмесителе емкостью 2000 см^3 с регулируемым числом оборотов (от 14 до 220 в минуту) и параметрами вибрации корпуса с переменными частотами ($500 \div 2200$ колеб/мин) и амплитудами ($0,5 \div 2$ мм).

В торцевой стенке смесителя смонтирован одноцилиндровый ротационный вискозиметр. В процессе исследований изучалась кинетика изменения напряжения сдвига и эффективной сдвиговой вязкости в системе η , $P(\tau)$, однородности распределения твердой фазы (с помощью индикаторов — стальных 500μ шариков), плотности и прочности агрегатов P_m , средней величины поверхности агрегатов — макроэлементов структуры, средней расчетной прочности элементарного контакта $\bar{F}_k$ между частицами твердой фазы в структуре, определяемой в соответствии с теорией прочности пористых систем ⁽²⁾.

Изучение кинетики изменения этих величин (и прежде всего η , $P(\tau)$) указывает на существенные качественные различия в процессах структурообразования без вибрации и в сочетании с ней (рис. 1, табл. 1).

В начале процесса вибросмешения происходит образование и разрушение агрегатов из тонкодисперсных частиц твердой фазы (стадии I и II). После достижения первого максимума η , $P(\tau)$ превалирующим становится процесс разрушения структуры на отдельные рыхлые агрегаты. Элемент структуры рыхлого агрегата — смачивающие капиллярные мениски между отдельными группами частиц твердой фазы, связываемыми капиллярным давлением P_σ , максимальное значение которого соответствует полному смачиванию ($P_\sigma = 4\sigma/\delta$, где σ — поверхностное натяжение на границе жидкость — пар, δ — размер (диаметр) отдельных агрегатов (скоплений) из частиц твердой фазы).

Этим объясняется сравнительно легкое разрушение крупных рыхлых агрегатов с образованием более мелких и прочных. Разрушение крупных агрегатов сопровождается снижением величин η , $P(\tau)$ (стадия II).

Одновременно с возникновением смачивающих менисков, образованием грубодисперсной структуры, рыхлых агрегатов из нее и их разрушением идет непрерывная миграция жидкой фазы под действием капиллярного давления к наиболее узким зазорам между частицами. Этот процесс продолжается и тогда, когда разрушение рыхлых агрегатов закончено и из них образовались более мелкие и плотные агрегаты в виде гранул. Внутри гранул зафиксирована та степень микро- и макронеоднородности структу-

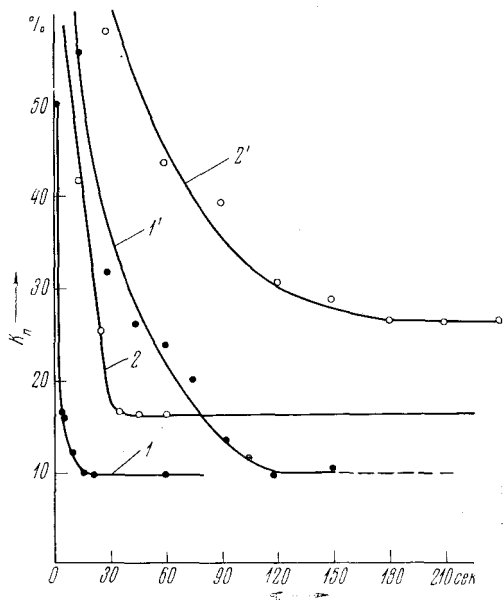


Рис. 2. Кинетика изменения однородности распределения дисперсных фаз. В сухих дисперсных порошках (1, 2) и в системе с жидкой дисперсионной средой (1', 2') при смешении с вибрацией (1, 1') и без нее (2, 2')

ры и распределения различных твердых фаз, которая соответствовала состоянию системы в конце предыдущей стадии (рис. 2).

Постоянство значения η , $P(\tau)$ на этой III стадии указывает на то, что в макроструктуре смешиваемой системы в целом не происходит существенных изменений. Внутри же агрегатов при этом продолжают активные процессы объемной миграции в наиболее тонкие поры и двухмерной миграции жидкой фазы — воды, как наиболее активного п.а.в. для гидрофильных поверхностей твердых фаз, к участкам истинных контактов между частицами.

Эта стадия характеризуется преимущественной ролью процесса двухмерной миграции. Она сопровождается возникновением двухмерного давления по границам адсорбционных слоев воды $P_s = \sigma_0 - \sigma(\Gamma) = bx$, где $b = RT\Gamma_m$; $x = \Gamma / \Gamma_m$ — адсорбционное покрытие ($x \ll 1$), достаточным для того, чтобы раздвинуть истинные атомные контакты на расстояние, большее или равное расстоянию ближней коагуляции (10^{-7} см) (⁴). При этом

Таблица 1

Кинетика изменения структурных характеристик системы в процессе вибрации

Время смешения τ , сек.	Плотность агрегатов ρ , г/см ³	Средн. удельн. поверхность агрегатов S_u , см ² /г	Предельное напряжение сдвига P_m , г/см ²	Средняя расчетная прочность контактов $\bar{F}_k \cdot 10^7$ дин
10	1,50	4000	200	7,8
20	—	—	500	5,8
30	1,66	220	1000	6,5
45	—	150	3000	9,7
60	—	110	4000	9,8
90	1,74	100	—	—
120	1,76	90	5000	9,2
180	1,85	—	6000	86
360	1,90	75	7000	47
600	1,91	74	6900	60

происходит снижение прочности контакта (адсорбционное понижение прочности). Однако прочность структуры агрегата в целом возрастает, так как вибрация резко увеличивает плотность упаковки частиц в агрегате (рост ρ) и, таким образом, уменьшение скачком прочности контакта компенсируется увеличением их числа в единице объема.

В дальнейшем в результате интенсивных соударений агрегатов при вибрации число истинных коагуляционных контактов с фиксацией частиц твердой фазы на расстоянии ближней коагуляции внутри агрегата растет, что подтверждается ростом средней расчетной величины $\bar{F}_k$ (табл. 1).

Образование таких коагуляционных контактов во всем объеме гранул, полное смачивание всей внутренней поверхности частиц в агрегатах-гранулах по существу является наиболее характерной особенностью этой стадии, которую поэтому можно назвать стадией формирования сплошной коагуляционной структуры внутри агрегатов.

Завершающая стадия структурообразования — коалесценция агрегатов-гранул, чему способствуют их активные соударения при вибрации в сочетании со сдвиговыми деформациями всей системы при вращении лопастей смесителя. Образование сплошной пластично-вязкой (или упруго пластично-вязкой) системы на этой стадии (IV) превалирует над процессами ее разрушения и эффективные напряжения сдвига и вязкость η , $P(\tau)$ при этом резко возрастают. Образующаяся сплошная двухфазная коагуляционная структура настолько прочна, что разрушение ее при заданной постоянной интенсивности механических воздействий может быть незначительным, далеким от предельного (стадии V и VI). Таким образом, по мере

перехода от одной стадии к последующим образуются все более плотные и прочные элементы структуры. Вместе с тем степень неравномерности распределения частиц твердых фаз различных видов, зафиксированная на предыдущей стадии, даже при длительном воздействии на систему передается «по наследству» в последующие стадии, в которых достижение однородности распределения еще более затруднено возникновением более прочных структурных элементов. Поэтому для достижения максимальной однородности и плотности на завершающей стадии коагуляционного структурообразования необходимо обеспечить предельное разрушение того вида структуры, который является основным на каждой из предыдущих стадий структурообразования.

Эти переходы от одного вида макроструктуры к другому могут завершаться при вибросмещении частично или полностью. В высоконаполненных дисперсной твердой фазой системах переход к сплошной плотной двухфазной коагуляционной структуре возможен лишь при последующем виброуплотнении, сопровождающемся деформацией системы.

Таким образом при вибрации с удельной мощностью $I_k = a^2 \omega^3$, соответствующей границе перехода от псевдооживления к псевдокипению, процесс структурообразования разделяется на последовательные стадии, локализованные во всем объеме и во времени. Важное отличие структурированных систем с высокодисперсной твердой фазой от грубодисперсных состоит в том, что для первых эта граница определяется постоянным значением удельной мощности I ⁽⁵⁾, а для вторых — постоянной величиной ускорения $a \omega^2 / g \approx 1$ ⁽⁶⁾.

При $I = I_k$ вероятность однородного распределения градиента скоростей во всем объеме системы максимальна. Следствием этого является пространственно-временная однородность в разрушении и образовании структуры и в распределении различных дисперсных фаз, что и определяет гомогенность системы в целом. Вместе с тем пространственно-временная однородность в разрушении и образовании структуры — основная причина разделения процесса структурообразования в целом на отдельные стадии.

Выбор оптимальных параметров технологических процессов переработки структурированных дисперсных систем и получения дисперсных материалов должен осуществляться в соответствии с основными стадиями коагуляционного структурообразования, а режимы технологических операций: интенсивность и длительность смещения, уплотнения и формования, — должны отвечать предельному разрушению структуры на каждой стадии структурообразования. Вместе с тем становится возможным разделить во времени процессы массообмена при механических воздействиях от процессов активных фазовых превращений во всем объеме системы.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3. ² П. А. Ребиндер, Основные проблемы физико-химической механики дисперсных структур и твердых тел. Матер. V Всесоюзн. конф. по физико-химической механике, Уфа, 1971. ³ Н. Б. Урьев, там же, стр. 137. ⁴ А. Ф. Полак, Теория твердения мономинеральных вязжущих веществ, М., 1967. ⁵ Н. Б. Урьев, ДАН, 200, № 1, 156 (1971). ⁶ В. А. Членов, Н. В. Михайлов, Сушка сыпучих материалов в виброкипящем слое, 1967.