

В.П. КРАВЧЕНКО

(Украина, Мариуполь, ММК им. Ильича),

В.Ф. ГАНКЕВИЧ, канд. техн. наук

(Украина, Днепропетровск, Государственный ВУЗ "Национальный горный университет)

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРОЧНОСТНЫЕ (ВЯЖУЩИЕ) СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

В работе по теме: "Тонкодисперсное струйное измельчение доменных шлаков" 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].

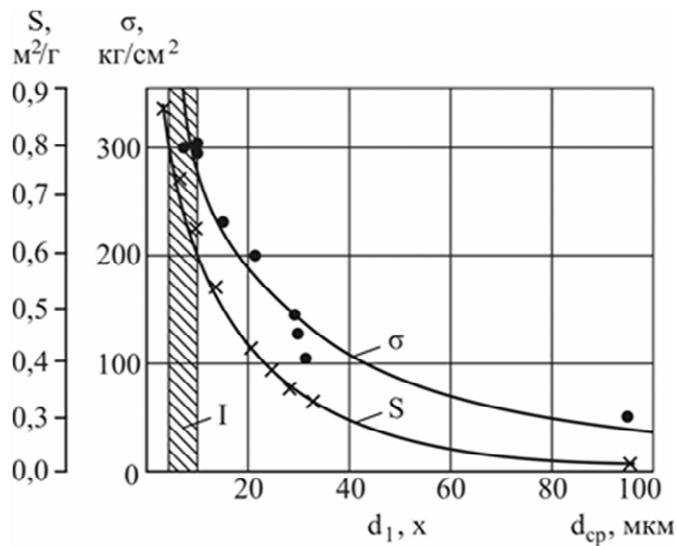


Рис. 1. Зависимость активности шлаков σ и удельной поверхности S от размера частиц d_{cp}

При указанных значениях d_{cp} и S прочностные характеристики (показатели активности) измельченных доменных шлаков повышаются до $\sigma = 300-400$ кг/с² (рис. 2) кривые 1, 2 [2].

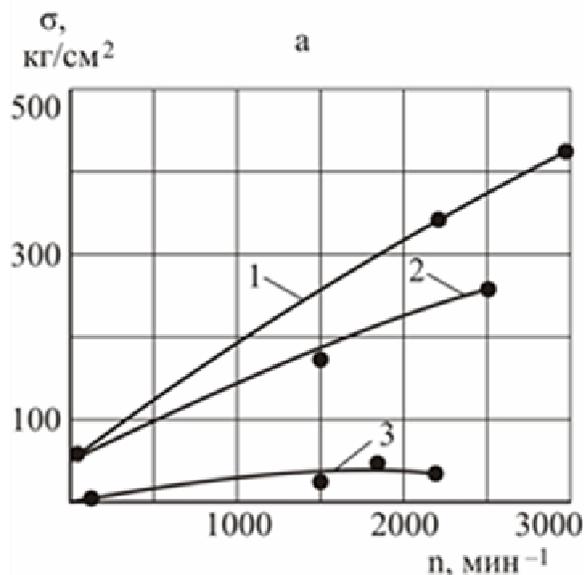


Рис. 2. Изменение активности (прочности) в результате обработки в струйной установке доменных шлаков:
1-2 свежие граншлаки; 3 – отвальные (лежалые 10 лет) шлаки

Для характеристики способности доменных шлаков усиливать прочностные (вяжущие) свойства в данной работе используется термин – поверхностная активность. Для обоснования целесообразности такого использования термина поверхностная активность или просто активность, рассмотрим следующее:

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].

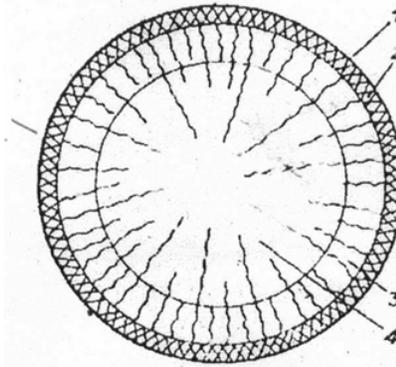


Рис. 3. Модель дефектной структуры частицы, формирующейся в процессе механической обработки порошков:

- 1 – поверхностный слой, содержащий сорбированные газы;
- 2 – поверхностный, сильно разупорядоченный слой;
- 3 – приповерхностный пластически деформированный слой, содержащий микротрещины;
- 4 – слабо искаженное ядро частицы

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 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 вышеизложенного следует, что валентно-ненасыщенные атомы обеспечивают высокий показатель поверхностной активности у образовавшихся при измельчении новых частиц. Можно предположить, что наибольший показатель

Збагачення корисних копалин, 2013. – Вип. 55(96)

Підготовчі процеси збагачення

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.

Влияние на поверхностную активность среды

Большое влияние на процесс диспергирования оказывают добавки 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. Это 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.

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 ус-

Підготовчі процеси збагачення

тановлення взаємозв'язи поверхностної активності и в'язущих (прочностних) характеристик в аналітичеському вираженніи.

Известно, что с ростом степени измельчения растёт и число образующихся новых поверхностей, содержащих химически активный ион-радикал O^{\cdot} , 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 в'язущие характеристики шлаков, достигая наибольшего значения, как установлено исследованием, определенных размерных параметров частиц ($d_{cp} = 6-12$ мкм, рис. 1) и соответствующих в'язущих характеристик ($\sigma = 300-400$ кг/см², рис. 2). в данном случае рост в'язущих 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 в'язущие свойства, т.е. повышение поверхностной активности, тождественно повышению прочностных (в'язущих) свойств дисперсных порошков доменного шлака.

Следовательно, поверхностная активность может употребляться и для характеристики прочностных (в'язущих) 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 // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2012. – Вип. 50(91). – С. 56-60.
2. Кравченко В.П. Активация доменных шлаков // Вісник Приаз. Держ. ун-ту: Зб. наук. праць ПДТУ. – 2010. – Вип. 21. – С. 17-20.
3. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение АН СССР, 1986. – 305 с.
4. Власова М.В., Каказей П.Г. Изучение процесса механического активирования твердых тел методом ЭПР. // Изв. СО АН СССР: Сер. хим. наук. – 1983. – №12, Вып. 5. – С. 40-45.
5. Берестецкая И.В., Бутягин П.Ю., Колбанов И.В. Реакционная способность поверхности трения MgO // 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 // Журнал техн. физики. – 1992. – Т. 2. – С. 726-755.
7. Ходаков Г.С. Физика измельчения – М.: Наука, 1972. – 302 с.

© Кравченко В.П., Ганкевич В.Ф., 2013

*Надійшла до редколегії 13.11.2013 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. І.К. Младецьким*