

УДК 543.54; 544.72

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ МЕЛА И МРАМОРА

Полуэктова В.А., Ломаченко В.А., Столярова З.В.,
Ломаченко С.М., Малиновкер В.М.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: val.po@bk.ru

Дана краткая информация об исследовании коллоидно-химических водных минеральных суспензий с добавками. Были изучены реологические, адсорбционные и электрические свойства суспензий, влияние добавок на агрегативную устойчивость дисперсий. Установлено, что введение изучаемой добавки в водные минеральные суспензии приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела раствор – воздух и соответствующему увеличению значения разности между поверхностным натяжением на границе воздух – твердое тело и поверхностным натяжением на границе раствор – твердое тело. Вследствие адсорбции добавки на частицах суспензии уменьшается значение предельного напряжения сдвига практически до нуля. Все это приводит к лиофилизации поверхности частиц, что обуславливает агрегативную устойчивость дисперсий за счет адсорбционно-сольватного фактора. Изменение ζ -потенциала позволяет утверждать о некоем вкладе электрокинетического фактора агрегативной устойчивости. Полученные данные развивают представления о механизме действия добавок на водные минеральные дисперсии, что в свою очередь позволяет предсказать влияние на конечные характеристики суспензий, используемых в качестве сырья для производства различных строительных материалов.

Ключевые слова: реологические свойства, адсорбция, адсорбционные параметры, ζ -потенциал, минеральные суспензии

COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF CHALK AND MARBLE DISPERSIONS

Poluektova V.A., Lomachenko V.A., Stolyarova Z.V., Lomachenko S.M., Malinovker V.M.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: val.po@bk.ru

The article presents brief information about the study of colloid-chemical water mineral suspensions with additives. The rheological, adsorption and electrical properties of suspensions, the effect of additives on the aggregate stability of dispersions were studied. It was determined that if to add the studied additives to aqueous mineral suspension it will lead to the reduction of the surface tension at the "solution-air" interface and the increase of the difference value between the surface tension on the "air-solid" interface and the "solution-solid" interface. In consequence of the additive adsorption on the suspension particles the yield value goes down practically to zero. It leads to the liophilisation of the particles surface that causes the aggregate stability of the dispersions due to the adsorption-solvate factor. The change of the ζ -potential lets us to speak about certain contribution of the electrokinetic factor of the aggregate stability. The received data develops the conception of the additives effects mechanism on aqueous mineral suspensions that in turn let us predict the influence on the final characteristics of the suspensions used as feedstock for various construction materials.

Keywords: rheological properties, adsorption, adsorption parameters, ζ -potential, mineral suspensions

В последние десятилетия в промышленности строительных материалов применяется огромное количество пластифицирующих добавок, направленных на улучшение технологических свойств суспензий и смесей, применяемых в производстве. Однако большинство авторов публикаций не рассматривают действие добавок с точки зрения поверхностных свойств дисперсий [6–8].

Регулирование реологических свойств концентрированных водных минеральных дисперсий и их агрегативной устойчивости находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Целенаправленное влияние на свойства границ раздела фаз раствор – газ и раствор – твердое тело и, как следствие, на коллоидно-химические свойства суспензий с модификаторами поверхности вызывается возрастающей потребностью в высококачественных материалах. Некоторые исследования показали

возможность применения в качестве эффективных модификаторов продуктов конденсации ароматических соединений [3–5].

Целью данных исследований явилось изучение коллоидно-химических свойств водных минеральных суспензий с добавками и, исходя из полученных данных, предложение возможного механизма возникновения агрегативной устойчивости дисперсий.

В качестве модельных систем для изучения влияния добавок на коллоидно-химические свойства были выбраны водные дисперсии мела и мрамора, так как исследования механизма пластифицирующего действия добавок на цементных системах имеют принципиальные затруднения, связанные с непрерывным изменением коллоидно-химических свойств системы во времени при взаимодействии клинкерных минералов и воды. CaCO_3 обладает низкой растворимостью ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-10}$), не образует

кристаллогидратов и химически не взаимодействует с водой и содержит катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов. В работе использовали гидрофильный мел Копанищенского месторождения с удельной поверхностью 2000 м²/кг и мрамор с удельными поверхностями 780 (1) и 1200 (2) м²/кг. Размер первичных частиц мела и мрамора по данным электронной микроскопии равен 1,5; 2,5 и 3,5 мкм соответственно. Водные дисперсии готовили при соотношении вода:мел, равном 0,5; вода:мрамор (1) – 0,35; вода:мрамор (2) – 0,4.

В качестве пластифицирующей добавки был выбран суперпластификатор СБ-3 [3], который, как показано в [7], является эффективным пластификатором бетонных смесей.

Поверхностное натяжение на границе раствор – воздух имеет большое значение в технологии производства строительных материалов при использовании химических добавок, поскольку позволяет косвенным образом оценить степень дополнительного воздухововлечения в суспензии. Исследования показали, что СБ-3 является слабым воздухововлекателем, незначительно снижая поверхностное натяжение с 72 до 70,9 мДж/м² (табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации СБ-3 (С, %) на краевой угол смачивания θ мрамора и поверхностное натяжение σ

| С, % | θ , ° | $\cos \theta$ | $\sigma_{ж-г}$, мДж/м ² | $\sigma_{г-г} - \sigma_{ж-г}$, мДж/м ² |
|------|--------------|---------------|-------------------------------------|--|
| 0 | 46,1 | 0,693 | 72,0 | 49,9 |
| 0,1 | 38,4 | 0,784 | 71,6 | 56,2 |
| 0,2 | 34,8 | 0,821 | 71,3 | 58,7 |
| 0,3 | 34,2 | 0,827 | 71,1 | 59,0 |
| 0,5 | 34,4 | 0,825 | 70,9 | 58,5 |

Величина поверхностного натяжения на границе раствор – твердое тело ($\sigma_{ж-г}$) оказывает существенное влияние на агрегативную устойчивость, реологию и другие свойства дисперсных систем, поскольку ее значение определяет эффективную константу Гамакера, характеризующую силы межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы [7].

В настоящее время прямых методов измерения поверхностного натяжения на границе жидкость – твердое тело практически не существует, в связи с чем изменение $\sigma_{ж-г}$ при модифицировании поверхности мела и мрамора химическими добавками оценивали косвенно по известному уравнению Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{г-г} - \sigma_{ж-г}}{\sigma_{ж-г}}$$

Были измерены $\sigma_{ж-г}$ и краевые углы смачивания θ на поверхности СаСО₃ в области равновесных концентраций, соответствующих заполнению мономолекулярного слоя (см. табл. 1). В связи с тем что в ходе опытов поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ оставалось постоянным, об изменении $\sigma_{ж-г}$ судили по изменению величины адгезионного натяжения ($\sigma_{г-г} - \sigma_{ж-г}$), которую определяли из уравнения Юнга.

При увеличении концентрации СБ-3 поверхностное натяжение на границе раствор – твердое тело уменьшается, так как увеличение ($\sigma_{г-г} - \sigma_{ж-г}$) при постоянном значении $\sigma_{г-г}$ может быть обусловлено только

уменьшением $\sigma_{ж-г}$. Это свидетельствует об увеличении гидрофильности поверхности мрамора при образовании адсорбционного слоя добавки и снижении сил межмолекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы.

Влияние СБ-3 на реологические свойства суспензий мела и мрамора проводили на ротационном вискозиметре «Реотест». Исходные суспензии мела представляют собой типичные вязкопластичные тела. Их течение наиболее точно описывается уравнением Оствальда $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$. В области средних дозировок СБ-3 наблюдается значительное увеличение линейной части кривых, и их течение описывается уравнением Бингама – Шведова $\tau = \tau_0 + \eta_{пл} \cdot \dot{\gamma}$. При дальнейшем увеличении дозировок течение из вязкопластичного переходит в жидкообразное и реологические кривые описываются уравнением Ньютона $\tau = \dot{\gamma} \cdot \eta$.

Из реологических кривых определяли предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость, изучение которых показало, что предельное напряжение сдвига исходных суспензий увеличивается с увеличением удельной поверхности. Это объясняется повышением числа контактов между частицами. При увеличении дозировки добавки предельное напряжение сдвига сначала резко уменьшается, затем темп снижения τ_0 несколько уменьшается и при достижении определенной дозировки τ_0 становится практически равным нулю. Пластическая

вязкость также вначале резко снижается, но затем достигает определенного минимального значения, причем выход на минимум происходит при тех же дозировках, при которых τ_0 становится равным нулю. Уменьшение предельного напряжения сдвига практически до нуля при оптимальных дозировках добавки обусловлено падением прочности индивидуального контакта до значений, сравнимых с энергией тепलो-

го движения. Уменьшение пластической вязкости связано в первую очередь с высвобождением иммобилизованной воды и увеличением в связи с этим относительного содержания дисперсионной среды. Увеличение толщины водных прослоек между частицами приводит к уменьшению трения между движущимися слоями и падению пластической вязкости. Значения реологических параметров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Реологические параметры суспензий мела и мрамора

| Дисперсная фаза | $S_{уд}$, м ² /кг | В/Т | $C_{СБ-3}$, % | Реологические параметры | | | |
|-----------------|-------------------------------|------|----------------|-------------------------|--------|--------------------|--------|
| | | | | τ_0 , Па | | $\eta_{пл}$, Па·С | |
| | | | | Исх. | с СБ-3 | Исх. | с СБ-3 |
| Мрамор 1 | 782 | 0,35 | 0,075 | 95 | 7 | 0,20 | 0,14 |
| Мрамор 2 | 1200 | 0,40 | 0,12 | 105 | 3 | 0,28 | 0,12 |
| Мел | 2000 | 0,55 | 0,2 | 120 | 0 | 0,32 | 0,1 |

Как видно из таблицы, изменение реологических параметров во многом определяется величиной удельной поверхности. Так, при увеличении удельной поверхности значительно возрастет водопотребность суспензий. При оптимальной концентрации СБ-3 величина τ_0 становится равной нулю в обоих случаях. Изменение же пластической вязкости более значительно для мела и мрамора с более высокой удельной поверхностью.

В исследованиях использовали мел, содержащий не менее 98% CaCO₃, со средним размером частиц – коколитов – по данным электронной микроскопии около 1,5 мкм и известковый мрамор с размерами частиц 2,5–3 мкм. Поверхность мела и мрамора в водных дисперсиях имеет небольшой отрицательный заряд, так как эквипотенциальная точка мела и мрамора соответствует значениям pH от 5 до 7.

Изотермы адсорбции СБ-3 имеют типичный характер мономолекулярной адсорбции. При малых равновесных концентрациях наблюдается почти полное извлечение адсорбата из раствора, при дальнейшем увеличении концентрации кривые выходят на насыщение и адсорбция достигает своего максимального значения. Величины Γ_{max} , отнесенные к единице поверхности, составляют соответственно 8,05 · 10⁻⁷, 8,33 · 10⁻⁷ для образцов мрамора (1) и (2), 8,8 · 10⁻⁷ кг/м² для мела. Как видно из полученных данных, Γ_{max} , рассчитанная на единицу поверхности, мало зависит от удельной поверхности образцов. Аналогичное замечание можно сделать о значениях константы адсорбции ($K_{ад}$) и толщины адсорбционного слоя (δ).

При расчете дозировки добавки, необходимой для образования мономолекулярного слоя, нужно учитывать Γ_{max} и соответствующую ей равновесную концентрацию.

Расчет производили по формуле

$$C_m = \frac{(\Gamma_{max} \cdot m \cdot S_{уд} + C_p \cdot V_p) \cdot 100}{m}$$

где C_m – количество добавки, необходимое для образования монослоя; C_p , г/л – равновесная концентрация добавки при образовании монослоя; Γ_{max} , г/м² – максимальная адсорбция добавки; m , г – масса мела; $S_{уд}$, м²/г – удельная поверхность мела; V_p , л – объем раствора.

Полученные значения C_m приведены в табл. 3. Как видно из этих данных, наблюдается удовлетворительное совпадение между дозировкой, рассчитанной по данным адсорбции, и оптимальной дозировкой по данным реологии. Это свидетельствует о том, что предельная агрегативная устойчивость наблюдается при полном заполнении адсорбционного слоя. Слабая зависимость параметров адсорбции от кристаллохимического строения свидетельствует, что адсорбция СБ-3 на минеральных поверхностях в значительной степени обусловлена дисперсионным взаимодействием. При этом молекулы СБ-3 ориентируются параллельно относительно поверхности, обеспечивая их необратимую адсорбцию за счет кооперативного эффекта. Введение добавки и взаимодействие поверхности частиц с полярными группами приводит к снижению поверхностного натяжения на границе твердое тело – раствор и уменьшению сил

молекулярного притяжения. Наличие же ионогенных групп приводит к увеличению сил электростатического отталкива-

ния. Следствием этого будет значительное уменьшение энергии коагуляционного контакта.

Таблица 3

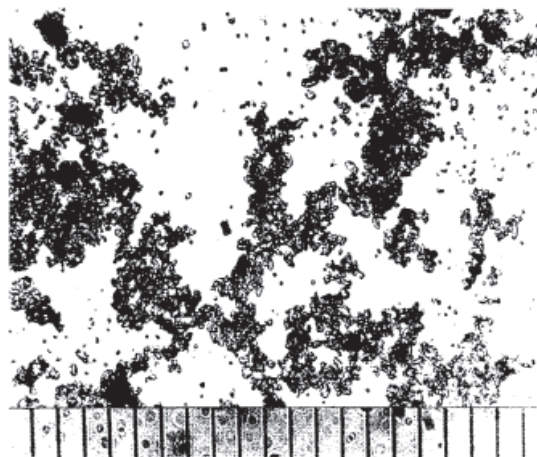
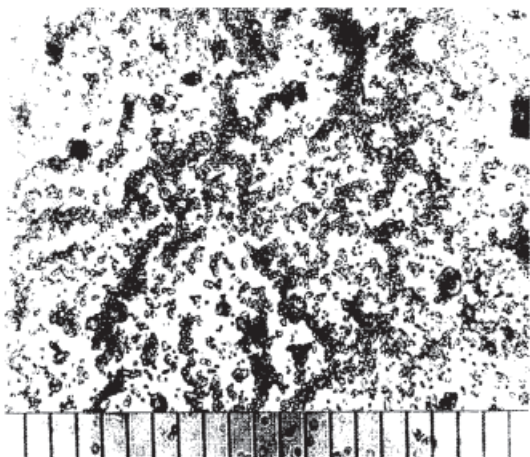
Адсорбционные параметры мономолекулярного слоя

| Дисперсная фаза | $S_{уд}$, м ² /кг | В/Т | δ , нм | $\Gamma_{max} \cdot 10^7$, кг/м ² | $C_{м}$, % от массы дисперсной фазы | | $K_{ад}$ | S_o , нм ² /зв |
|-----------------|-------------------------------|------|---------------|---|--------------------------------------|---------------|----------|-----------------------------|
| | | | | | расчет (адс.) | эксп. (реол.) | | |
| Мрамор | 780 | 0,35 | 0,78 | 8,05 | 0,064 | 0,075 | 6,92 | 0,26 |
| Мрамор | 1200 | 0,40 | 0,79 | 8,33 | 0,102 | 0,120 | 7,25 | 0,25 |
| Мел | 2000 | 0,55 | 0,83 | 8,80 | 0,180 | 0,200 | 7,57 | 0,23 |

Равновесие в процессах коагуляции и пептизации определяется соотношением между энергией коагуляционного контакта U_k и энергией теплового движения частиц. Адсорбция добавок на поверхности изменяет U_k и смещает равновесие коагуляции \leftrightarrow пептизации в ту или другую сторону.

Анализ дифференциальных кривых распределения по радиусам частиц мела при различных дозировках добавок показал, что увеличение дозировки добавок приводит к более узкому распределению частиц по радиусам и сдвигу максимума распределения в сторону меньших значений радиуса. При увеличении дозировки наивероятнейший радиус уменьшается на порядок, достигая минимального значения, равного 2,5–3,5 мкм, что совпадает с раз-

мером первичных частиц мела по данным электронной микроскопии и подтверждает, что пептизация агрегатов протекает до первичных частиц (рисунок). При пептизации агрегатов иммобилизованная вода высвобождается, что приводит к увеличению количества центрифугата, отделяющегося от суспензии после центрифугирования, которое достигает максимума при достижении минимального размера частиц. Результаты расчетов и микрофотографии показывают, что адсорбция СБ-3 на поверхности мела и мрамора увеличивает агрегативную устойчивость меловых и мраморных частиц, при определенных дозировках система становится полностью агрегативно устойчивой и агрегаты пептизируют до первичных частиц.



Микрофотографии меловой суспензии:
1 – б/д; 2 – с СБ-3 (В/Т = 10, 1 деление шкалы = 10 мкм)

Адсорбция анионоактивного СБ-3 на поверхности мела и мрамора должна приводить к увеличению одноименного заряда на поверхности частиц и смещению электрокинетического или ζ -потенциала в отрицательную область. Это является одним из факторов, способствующих увеличению

агрегативной устойчивости и подвижности суспензии.

Исследования влияния СБ-3 на электрокинетический потенциал мела и мрамора показали, что поверхность немодифицированного мела и мрамора имеет незначительный избыточный отрицательный заряд,

о чем свидетельствует небольшое отрицательное значение ζ -потенциала. Увеличение дозировки СБ-3 приводит к изменению электрокинетического потенциала с -10 мВ до -40 , -43 мВ. Ход кривых зависимостей ζ -потенциала от дозировки СБ-3 аналогичен ходу изотерм адсорбции добавки, а выход ζ -потенциала на минимальное значение соответствует завершению мономолекулярного слоя.

Таким образом, введение СБ-3 в водные минеральные суспензии приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе раздела раствор – воздух и соответствующему увеличению поверхностного натяжения на границе раствор – твердое тело. Вследствие адсорбции добавки на частицах суспензии уменьшается значение предельного напряжения сдвига практически до нуля. Все это приводит к лиофилизации поверхности частиц, что обуславливает агрегативную устойчивость дисперсий за счет адсорбционно-соляватного фактора. Изменение ζ -потенциала позволяет утверждать о некотором вкладе электрокинетического фактора агрегативной устойчивости.

Список литературы

1. А.с. СССР № 1047863, Зарегистр. 14.12.78 Б.И. № 38, 1983 Пластифицирующая добавка для бетонных смесей.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
3. Ломаченко В.А. Суперпластификатор для бетона СБ-3 // Физико-химия строительных материалов. – Белгород, 1983. – С. 6–12.
4. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А. Механизм пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфуrolными олигомерами // Строительные материалы. – 2009. – № 2. – С. 17–19.
5. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А., Мухачева В.Д. Коллоидно-химические аспекты пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфуrolными олигомерами // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2008. – № 2. – С. 66–69.
6. Слюсарь А.А., Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Регулирование реологических свойств цементных смесей и бетонов добавками на основе оксифенолфурфуrolных олигомеров // Строительные материалы. – 2008. – № 7. – С. 42–43.

7. Lomachenko D.V., Kudayarova N.P. The influence of quantity of slag on cement properties with using DR-3 addition // Zbornik radova gradevinsko-arhitektonskog fakulteta № 25. – Niš, 2010. – P. 151–156. ISSN 1452-2845.

8. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kosukhin M.M., Slusar A.A. Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxyphenol Oligomers // Advances in Natural and Applied Sciences, 8(5) May 2014, P. 373–379.

References

1. Certificate of authorship USSR № 1047863, registered 14.12.78 Б.И. № 38, 1983 Plasticizing additives for concrete mixes.
2. Greg S., Sing K. Adsorption, specific surface, porosity. M.: Mir, 1984. 306 p.
3. Lomachenko V.A. Superplasticizer for concrete SB-3 // Physical chemistry of construction materials. Belgorod, 1983. pp. 6–12.
4. Slusar A.A., Poluektova V.A. Plasticization mechanism of mineral suspensions by oxyphenolfurfural oligomers // Construction materials. 2009. no. 2. pp. 17–19.
5. Slusar A.A., Poluektova V.A., Muhacheva V.D. Colloid-chemical aspects of mineral suspensions plasticization by oxyphenolfurfural oligomers // Bulletin BSTU named after V.G. Shukhov, 2008. no. 2. pp. 66–69.
6. Slusar A.A., Shapovalov N.A., Poluektova V.A. Control of rheological properties of cement mixtures and concretes by additives based on oxyphenolfurfural oligomers // Construction materials. 2008. no. 7. pp. 42–43.
7. Lomachenko D.V., Kudayarova N.P. The influence of quantity of slag on cement properties with using DR-3 addition // Zbornik radova gradevinsko-arhitektonskog fakulteta no. 25. Niš, 2010. pp. 151–156. ISSN 1452-2845.
8. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kosukhin M.M., Slusar A.A. Plasticizing additives for water mineral dispersions on the basis of oxyphenol oligomers // Advances in natural and applied sciences, 8(5) May 2014, pp. 373–379.

Рецензенты:

Шаповалов Н.А., д.т.н., профессор кафедры неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 23.07.2014