Особенности механической активации гипса в условиях динамического прессования

Михеенков М.А.(Silast@mail.ru)

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

Обрабатывая гипс дигидрат в условиях динамического прессования удалось установить, что прочностные свойства полугидратов на основе таких гипсов существенно увеличиваются и приближаются к высокопрочным гипсам [1]. В качестве первичной гипотезы было выдвинуто предположение, что рост механической прочности искусственного гипсового камня обусловлен поверхностной активацией кристаллогидратов гипса в процессе его прессования.

Процессы механической активации различных материалов обязательно связаны с изменением их исходных размеров и образованием новой поверхности. При подобном подходе механическую активацию можно рассматривать как процесс дробления или измельчения. Для теоретического обоснования процессов, происходящих при дроблении и измельчении, как правило, используются закономерности, установленные Кирпичевым и Киком для процессов дробления и Риттингера для процессов измельчения, с некоторыми уточнениями Бонда для среднего дробления[2].

Данные закономерности устанавливают взаимосвязь работы измельчения с геометрическими параметрами измельчаемого материала, что весьма упрощает реальную картину и позволяет использовать их только для качественного анализа процессов дробления и измельчения.

Для получения зависимостей процесса механической активации, учитывающих физико-механические свойства измельчаемого материала и факторов, влияющих на процесс активации, представляли активацию как поверхностное разрушение кусков при их взаимном трении или при трении об обрабатывающий инструмент.

Для упрощения модели считали, что механическое разрушение происходит в местах контакта активируемого материала друг с другом или с обрабатывающим инструментом, без заметного осложняющего влияния тепловых и физико-химических процессов. Также считали, что активируемый материал является изотропным телом, для которого всегда можно однозначно определить предел прочности и модуль упругости, которые являются обобщенными характеристиками физико-механических свойств активируемого материала.

В соответствии с обобщенным законом разрушения твердых тел П.А.Ребиндера, работа разрушения определяется из соотношения

$$Ap=\sigma n\Delta S + k\Delta V, \quad (1)$$

где k – объемная удельная работа упругой деформации; ΔV – часть объема тела, подвергшаяся критическим деформациям; σn – удельная поверхностная энергия твердого тела; ΔS – площадь, образовавшаяся при разрушении поверхности.

В соответствии с принятой моделью, при перемещении частиц активируемого материала, на плоскости их контакта возникают силы трения. Работа сил трения определяется из следующего соотношения

$$Aтр=fFL, \quad (2)$$

где f – коэффициент трения; F – сила нормального давления; L – путь трения.

Работа сил трения всегда будет пропорциональна работе разрушения

$$Aтр = k_o Ap \quad (3)$$

где k_o – коэффициент пропорциональности. При условии, что с поверхности активируемого материала отделяются частицы с малой удельной поверхностью, первым членом уравнения (1) можно пренебречь, тогда обобщенный закон разрушения П.А. Ребиндера сводится в формуле Кирпичева и Кика[2]

$$Ap = \frac{\sigma^2}{2E}\Delta V, \quad (4)$$

где σ - предел прочности измельчаемого материала; E – его модуль упругости.

Поскольку часть объема тела, подвергшаяся критическим деформациям, фактически равна объему измельченного продукта, то, подставив (2) и (4) в (3) и решив уравнение относительно ΔV, получим выражение для определения объема измельченного продукта при взаимном трении частиц активируемого материала

$$\Delta V = k_o \frac{fFL2E}{\sigma^2}. \quad (5)$$

Продифференцировав левую и правую часть по времени τ и полагая, что f, E и σ для данного материала величины постоянные, получим

$$\frac{dV}{d\tau} = k_o \frac{f2E}{\sigma^2}\left(L\frac{dF}{d\tau} + F\frac{dL}{d\tau}\right). \quad (6)$$

При F – const интенсивность объемной активации материала

$$I_V = k_o \frac{f\,2EF\upsilon}{\sigma^2} \quad (7)$$

где υ – скорость относительного перемещения частиц активируемого материала. Интенсивность активации материала по массе равна

$$I_m = k_o \frac{f2EF\gamma\upsilon}{\sigma^2}, \qquad (8)$$

где γ – плотность активируемого материала.

Анализ показывает, что полученная зависимость будет также справедлива для случая, когда с поверхности активируемого материала отделяются частицы износа, обладающие большой удельной поверхностью. В этом случае обобщенный закон разрушения П.А. Ребиндера сводится в формуле Риттингера [2]:

$$Ap=\sigma n\Delta S. \qquad (9)$$

Поскольку удельная поверхностная энергия связана с прочностью твердого тела выражением Орована - Келли [3]:

$$\sigma n = \frac{\sigma^2 a}{2E}, \qquad (10)$$

где a – межатомное расстояние, то

$$Ap = \frac{\sigma^2 a}{2E}\Delta S. \qquad (11)$$

Так как произведение aΔS пропорционально объему оттертого материала ΔV то, подставив (11) и (2) в (3) получим выражение, аналогичное (7). Отсюда следует, что формула (7) является универсальной и пригодна для описания как активации при дроблении, когда образуются продукты с малой удельной поверхностью, так и активации при измельчении, когда образуются продукты с высокой удельной поверхностью.

Довольно обширный экспериментальный материал, подтверждающий справедливость полученных зависимостей, приводится в работе[4]. Исходя из полученной зависимости следует, что производительность активации (а соответственно и измельчения) прямо пропорциональна коэффициенту трения, скорости относительного перемещения, силе нормального давления, модулю упругости измельчаемого материала и обратно пропорциональна квадрату прочности измельчаемого материала. Из установленной зависимости также следует, что перспективным в плане повышения производительности активации может быть оборудование, обеспечивающее повышение скорости относительного перемещения, силы нормального давления или коэффициента трения измельчаемого материала.

Важным выводом из полученных зависимостей является то, что одинаковую интенсивность активации можно иметь как при высоких скоростях относительного переме-

щения активируемого материала, но малых нормальных усилиях, так и при высоких нормальных усилиях, но малой скорости относительного перемещения активируемого материала.

Именно такой способ реализован нами при активации фосфогипса в условиях фильтрационного прессования при усилиях, превышающих прочность кристаллогидратов фосфогипса [1]. При этом скорость относительного перемещения кристаллогидратов активированного фосфогипса не превышает 1 м/с. Процессы, происходящие в подобных условиях, гораздо сложнее, чем простая механическая активация в условиях нормальных давлений.

До последнего времени все исследователи стремились активировать силикатные материалы путем их тонкого помола до высоких удельных поверхностей. При этом считается, что за счет активации поверхности измельчаемых материалов достигается повышение их реакционной способности. В некоторых работах [5, 6] указывается, что повышение реакционной способности в большей степени связано не с изменением дисперсионного состава, а с изменением внутренней энергии активируемого материала. Применительно к гипсовым материалам это положение имеет решающее значение, поскольку увеличение удельной поверхности гипса приведет к увеличению его водопотребности, и, в конечном счете, к снижению прочности гипсового вяжущего. Следовательно, активацию гипсового вяжущего желательно проводить в условиях, приводящих к изменению внутренней энергии, но не увеличивающих удельную поверхность гипса. Этим требованиям отвечают условия динамического прессования гипса с усилиями, превышающими прочность кристаллогидратов.

Изучая поведение фосфогипса Воскресенского завода минеральных удобрений при прессовании в подобных условиях, было установлено, что с увеличением усилия прессования пики дифференциальных кривых на диаграммах ДТА, соответствующие переходу гипса в полугидрат и обезвоженный полугидрат, смещаются в область более высоких температур (рис. 1).

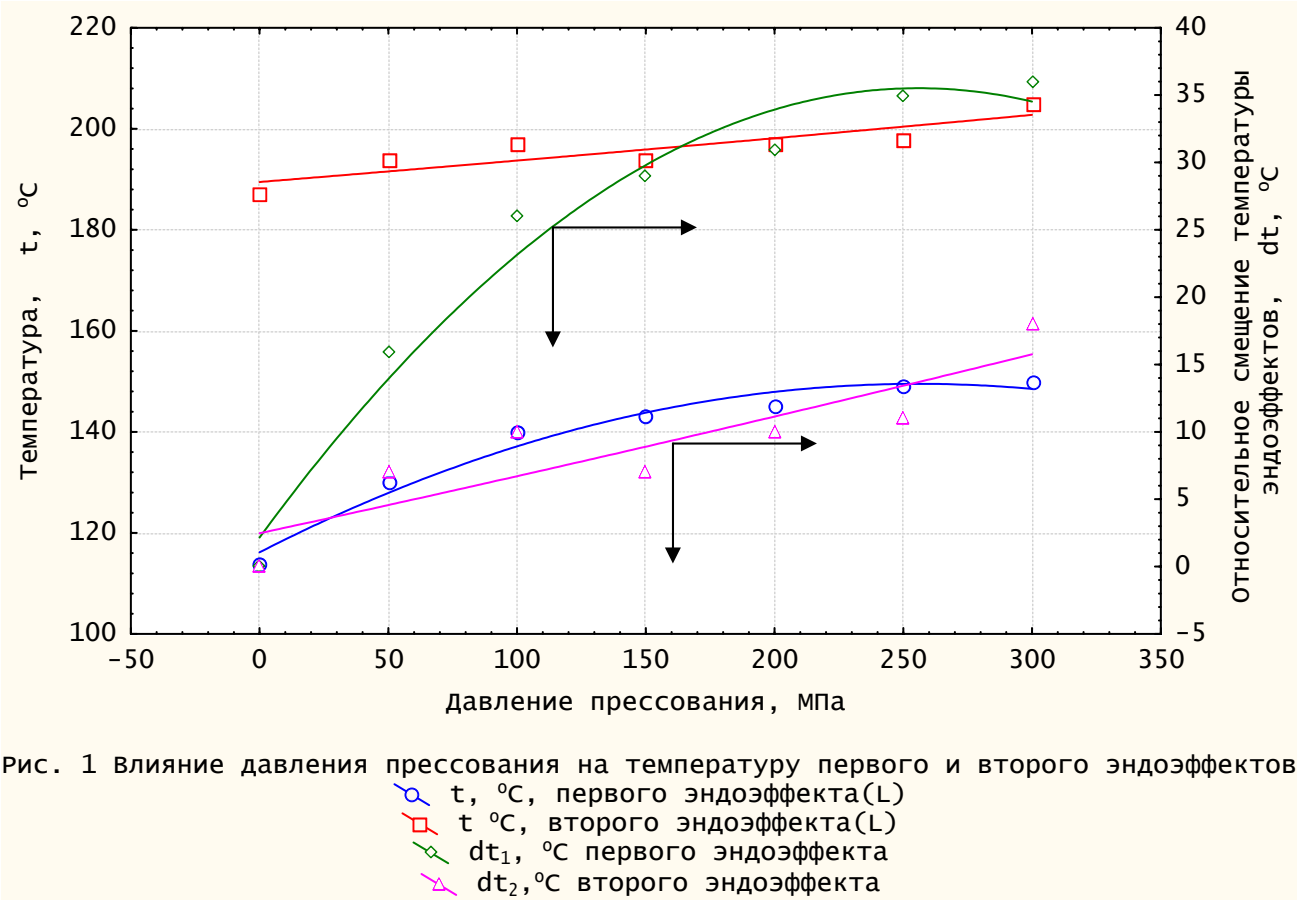

Рис. 1 Влияние давления прессования на температуру первого и второго эндоэффектов

Из приведенных данных видно, что температура первого эндоэффекта увеличивается со 114 °C у необработанного фосфогипса, до 150 °C у прессованного при давлении 300 МПа фосфогипса. Температура второго эндоэффекта увеличивается со 187 °C до 205 °C. Относительное смещение пика первого эндоэффекта составляет 36 °C, а второго 18 °C.

Увеличение температуры первого и второго эндоэффектов можно объяснить только увеличением при прессовании свободной энергии Гиббса. Поскольку свободная энергия Гиббса равна

$$dG = dU + pdV - SdT \qquad (12)$$

где dG – свободная энергии Гиббса, dU – изменение внутренней энергии системы, pdV – механическая работа, полученная системой при прессовании, S – энтропия, dT – изменение температуры системы при нагревании, то увеличение температуры эндоэффектов можно отнести, как на счет увеличения внутренней энергии кристаллогидратов, так и на счет увеличения механической работы, совершаемой над системой. Поскольку о вкладе механической работы можно говорить только в момент прессования, то вероятнее всего увеличение свободной энергии Гиббса связано с возрастанием внутренней энергии кристаллогидратов.

Изменение внутренней энергии кристаллогидратов фосфогипса оценивали путем замера изменения температуры фосфогипса непосредственно в момент прессования. Для этого, в центр матрицы для прессования помещалась термопара, и при прессовании с шагом в 25 МПа фиксировалась температура образцов фосфогипса. Исходный, не обработанный фосфогипс, находился в стандартных условиях, то есть при температуре 298 К. При наибольшем давлении прессования 300 МПа температура образцов поднимается в среднем на 8 ^{o}C.

Поскольку механическая энергия, полученная фосфогипсом при прессовании, расходуется на его нагревание и прирост внутренней энергии, то прирост внутренней энергии системы можно определить из соотношения

$$dU = PdV - dQ \qquad (13)$$

где: P – давление прессования, dV – изменение объема при прессовании, dU – изменение внутренней энергии, dQ – количество теплоты, выделившейся при прессовании.

Зная прирост температуры относительно стандартного состояния и мольную теплоемкость фосфогипса в стандартном состоянии, рассчитывали тепловой эффект от прессования. Для определения механической энергии замеряли изменение объема фосфогипса при определенном усилии прессования. Для облегчения вычислений, давление прессования представляли как функцию от объема, и описывали полиномом второй степени. Механическую энергию рассчитывали по уравнению

$$A = \int_{V1}^{V2} P(V)dV \qquad (14)$$

где A – механическая работа, полученная системой при прессовании, P(V) – давление прессования, как функция от объема системы, V1 – объем системы до прессования, V2 - объем системы после прессования.

На рис. 2 показано изменение механической энергии, переданной системе, и количество теплоты, выделившейся при прессовании.

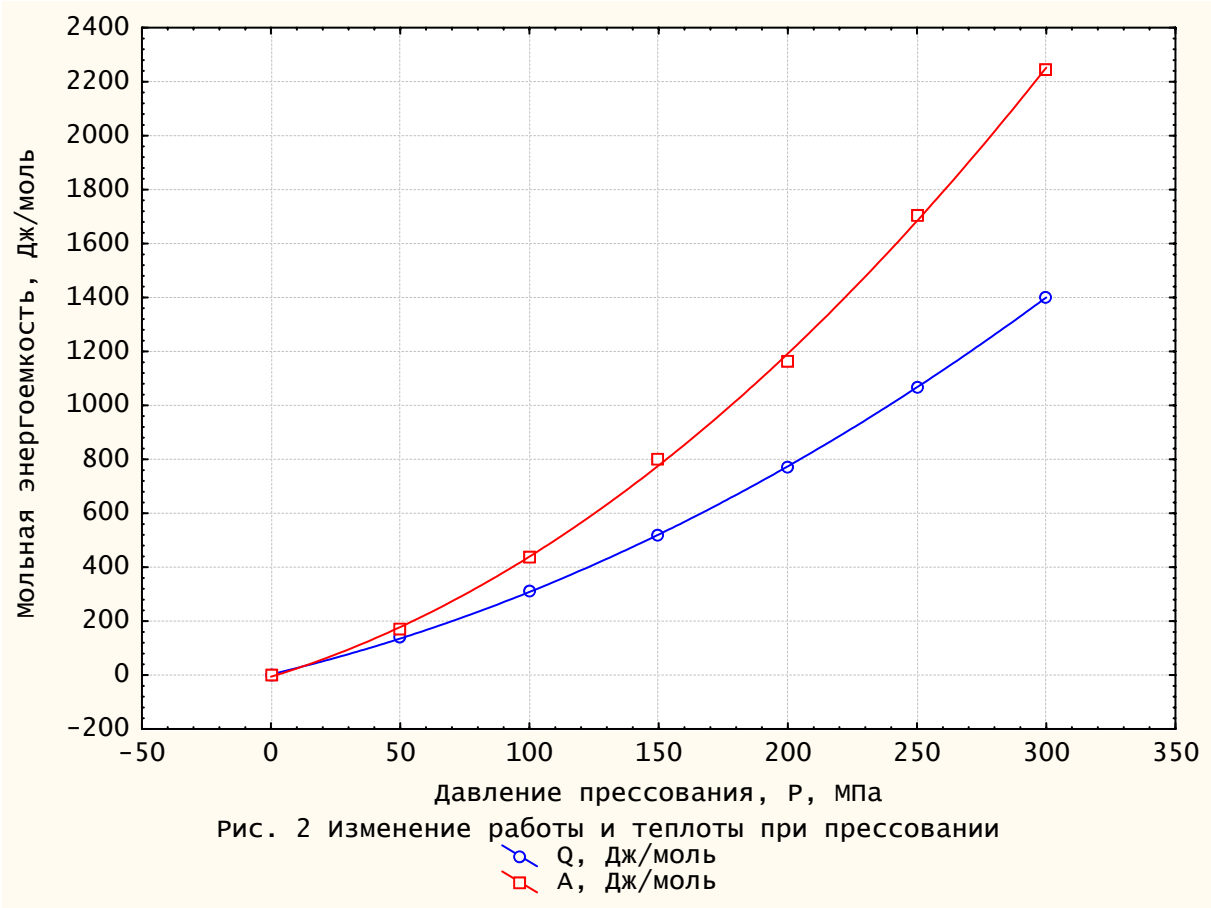

Рис. 2 Изменение работы и теплоты при прессовании

Из приведенных данных видно, что с увеличением давления прессования прирост внутренней энергии системы увеличивается.

Изменение внутренней энергии должно сказываться также на тепловом эффекте, фиксируемом при тепловой обработке фосфогипса до полугидрата и обезвоженного полугидрата, поэтому на дифференциальных кривых эндоэффектов, (по результатам ДТГА) соответствующих переходу фосфогипса в полугидрат и обезвоженный полугидрат, измеряли площадь эндоэффектов в зависимости от давления прессования фосфогипса. Для расчета площадей, дифференциальную температуру представляли как функцию от времени и описывали ее полиномом седьмой степени. Столь высокая степень использовалась потому, что полиномы меньшей степени описывают поведение дифференциальной температуры неадекватно. Тепловой эффект рассчитывали по уравнению

$$Q = f \int_{\tau 1}^{\tau 2} \Theta d\tau \qquad (4)$$

где Q – тепловой эффект реакции, τ1,τ2, - время начала и конца эндоэффекта, Θ – дифференциальная температура, f – константа пропорциональности.

Для упрощения расчета константы пропорциональности принимали, что полный тепловой эффект необработанного фосфогипса, соответствует справочному тепловому

эффекту чистого гипса. На рис. 3 приведен тепловой эффект перевода прессованного фосфогипса в полугидрат.

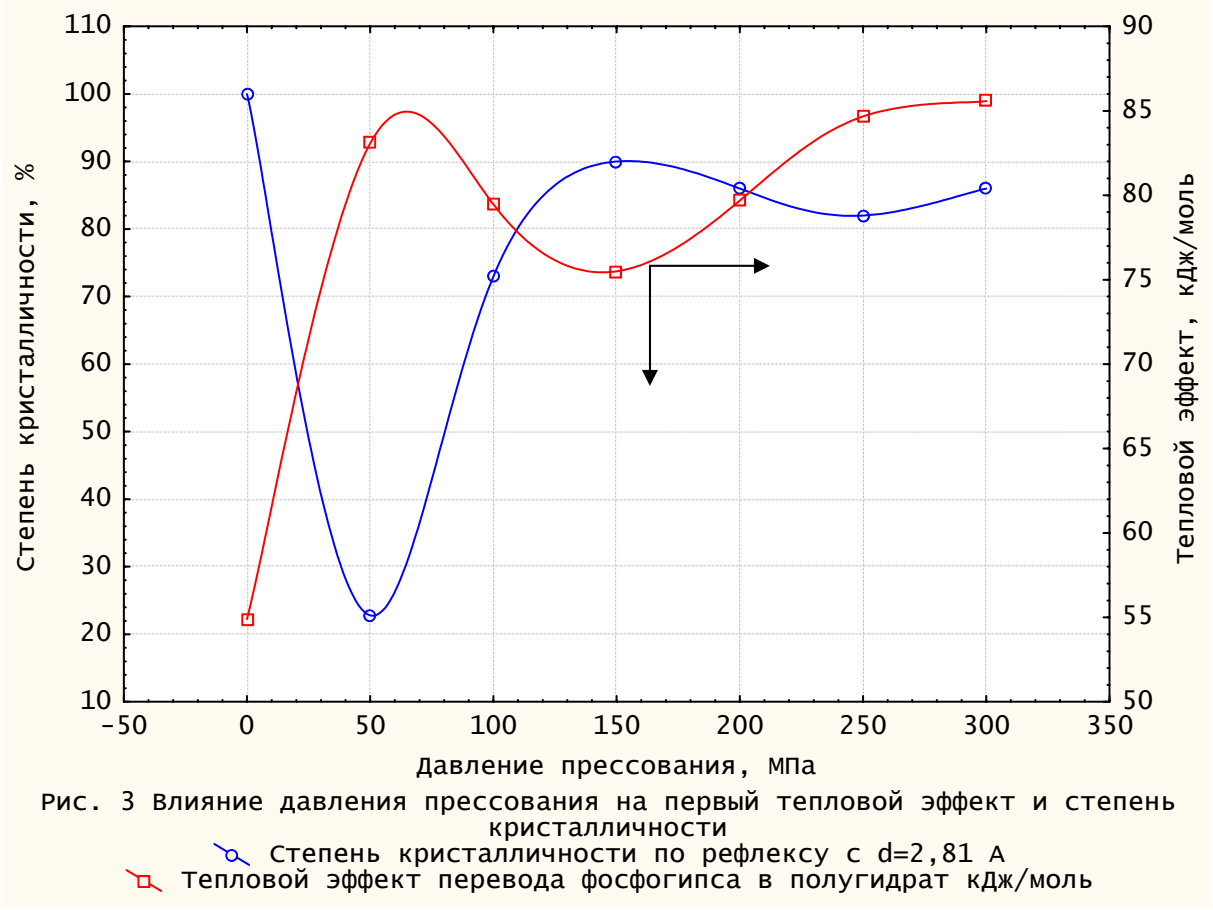

Рис. 3 Влияние давления прессования на первый тепловой эффект и степень кристалличности

Степень кристалличности по рефлексу с d=2,81 А

Тепловой эффект перевода фосфогипса в полугидрат кДж/моль

По данным рис. 3 видно, что с увеличением давления прессования тепловой эффект увеличивается, но его прирост происходит не монотонно, а циклически. Цикличность кривой свидетельствует о том, что величина теплового эффекта связана со степенью дефектности кристаллогидратов фосфогипса. Чем больше дефектность, тем большее количество теплоты идет на отжиг дефектов. Для проверки данного предположения были сняты порошкограммы прессованного фосфогипса в рентгеновском и ИК спектрах. По данным РФА определялась степень кристалличности по методике [7]. Степень кристалличности, определенная по рефлексу дигидрата с d = 2,81 $\overset{0}{\text{А}}$ приведена на рис. 3. На рис. 4 приведены данные по интенсивности основных линий ИК спектра, из которых видно, что изменение интенсивности линий ИК спектра происходит также циклично, причем с повышением степени кристалличности, интенсивность линий ИК спектра возрастает.

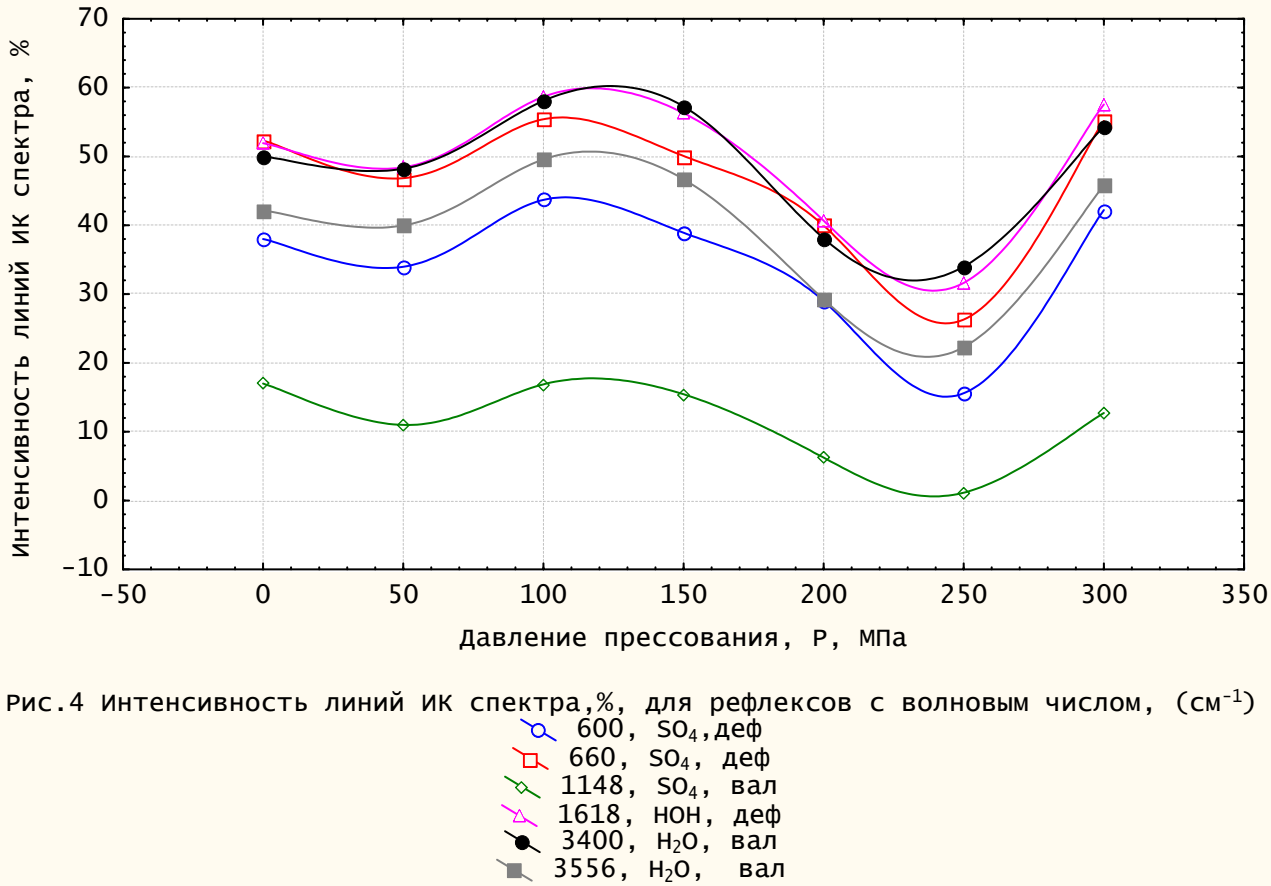

Рис.4 Интенсивность линий ИК спектра,%, для рефлексов с волновым числом, ($см^{-1}$)

Прочность при сжатии высушенных до постоянной массы образцов на основе полугидрата прессованного фосфогипса в области с повышенной кристалличностью достигает 17,5 МПа, а в областях, с давлением прессования 50 МПа и 250 МПа, прочность составляет 6,7 МПа и 9,9 МПа соответственно.

Полученные экспериментальные данные позволили описать поведение активируемого фосфогипса при прессовании.

При увеличении давления прессования фосфогипса его кристаллогидраты постепенно сближаются и между ними возникают зоны контактов. Сила прессования, отнесенная к площади контактов, соответствует нагрузке на кристаллы фосфогипса. Увеличение нагрузки при прессовании фосфогипса приводит к накоплению дефектов в кристаллической решетке. Эта зона на рис. 3 и 4 соответствует давлению прессования 50 МПа. О накопление дефектов в структуре свидетельствует увеличению площадей эндоэффектов за счет вклада энергии, затрачиваемой на их отжиг и уменьшение интенсивностей рентгеновского и ИК спектров. При дальнейшем увеличении нагрузки наступает момент, когда внешняя нагрузка превышает прочность кристаллогидратов и происходит их разрушение. Разрушение сопровождается уменьшением дефектности кристаллогидратов, а их степень кристалличности возрастает. Разрушение кристаллогидратов происходит, вероятно, в диапазоне давлений 50 – 100 МПа. Зона 100 –150 МПа соответствует повышенной кристал-

личности кристаллогидратов фосфогипса, поэтому в этой зоне площадь эндоэффектов снижается, а интенсивность линий рентгеновского и ИК спектров увеличивается. После первого цикла разрушения, удельная поверхность кристаллогидратов увеличивается и соответственно увеличивается площадь контактов. Теперь, чтобы произошел следующий цикл разрушения, нагрузка на кристаллогидраты должна превышать прочность кристаллогидратов с учетом возросшей площади контактов. Увеличение давления прессования снова приводит к возрастанию дефектов в кристаллах фосфогипса (зона 200 – 250 МПа) и цикл повторяется.

Таким образом, процесс циклического разрушения гипса при прессовании можно рассматривать как процесс механической активации, приводящий к существенному изменению внутренней энергии гипса, но не сопровождающийся существенным увеличением удельной поверхности кристаллогидратов. Элементарные расчеты свидетельствуют, что при единичном цикле разрушения удельная поверхность увеличивается примерно на 33%. Более того, за счет образования контактных связей, которые по прочности не уступают внутримолекулярным, удельная поверхность может даже снижаться, и будет определяться способом размола искусственного гипсового камня.

Анализ результатов испытаний также показывает, что более подходящими гипсами для активации являются гипсы, содержащие крупные исходные кристаллогидраты. Сравнивая результаты активации фосфогипса, полученного по дигидратной технологии, с результатами активации фосфогипса, полученного по полугидратной технологии, однозначно можно сказать, что прочность вяжущих на основе дигидратов гораздо выше прочности вяжущих на основе полугидратов. Это связано с существенным различием размеров их кристаллогидратов (примерно 500 и 50 мкм соответственно).

В результате проведения данной работы установлены зависимости активации различных материалов при их активации в условиях динамического прессования. Применительно к фосфогипсу экспериментально установлено, что с увеличением давления прессования, температура перевода прессованного гипса в полугидрат и обезвоженный полугидрат смещается в область более высоких температур, что связано с увеличением при прессовании внутренней энергии гипса и степени дефектности его кристаллической решетки. В связи с этим требуется уточнение термодинамических характеристик прессованных гипсов.

При прессовании гипса изменяется степень кристалличности его кристаллогидратов. Наиболее высокие физико – механические свойства полугидрата достигаются в области с повышенной степенью кристалличности кристаллогидратов. Анализ данных

ДТГА, РФА и ИК – спектроскопии позволяет установить оптимальные режимы обработки.

Библиографический указатель

1. Михеенков М.А., Чуваев С.И., Ковешников А.В. Активация фосфогипса в условиях фильтрационного прессования // Известия ВУЗов. Сер. Строительство. 2003. № 10 С. 48 – 53.

2. Дешко Ю.И., Креймер М.Б., Крыхтин Г.С. Измельчение материалов в цементной промышленности. М.: Издательство литературы по строительству, 1966. 272 с.

3. Келли А. Высокопрочные материалы. М.: Мир, 1976. 261 с.

4. Михеенков М.А., Галибов Ю.В., Поручиков Ю.П. Селективное измельчение кусков отработанных формовочных смесей при регенерации песка // Литейное производство. 1988. № 3. С. 16-17.

5. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения // Кинетика и катализ. 1960, т.1 , № 37, вып. 2, с. 203 – 207.

6. Boldyrev V.V. The control Reactivity of Solids // Annual Review of Material Sci. – California USA : Palo Alto, 1979. v. 9, p. 455 – 469.

7. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. С. 36.