

М.В. Луханин¹, С.И. Павленко¹, С.П. Мочалов¹, А.В. Ушеров-Маршак²

¹Сибирский государственный индустриальный университет

²Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПОЛОЖЕНИЯ СОЗДАНИЯ НОВОГО НАНОДИСПЕРСНОГО ВЯЖУЩЕГО В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Теоретические основы

Метод механохимической обработки (МО) давно используется в химии и химической технологии не только для измельчения твердых тел [1], но и для активации химических процессов [2]. Наиболее часто этот метод применяют в твердофазном химическом синтезе. Это связано с тем, что классический твердофазный термический синтез определяется, как правило, медленными диффузионными процессами, поэтому они протекают с малыми скоростями и требуют длительных выдержек при высоких температурах.

В целях ускорения синтеза на практике используются различные методы, например метод соосаждения [3] или золь-гель процессы [4], позволяющие добиваться высокоэффективного смешения компонентов реакционной смеси.

Разработанные в Институте химии твердого тела и механохимии (ИХТТиМ) СО РАН в середине 80-х годов мельницы позволили достигнуть ускорений шаров до 60g и вводить шарами мощность уже до 100 Вт/ч [5]. Поэтому эти аппараты можно использовать в качестве твердофазных механохимических реакторов-активаторов, поскольку они дают возможность проводить твердофазные механохимические реакции непосредственно в них.

Механохимическая активация обладает тем преимуществом, что позволяет проводить и смешение компонентов, и твердофазные реакции одновременно непосредственно в измельчительном барабане. Это исключает использование растворов и растворителей, последующая утилизация которых представляет сложную экологическую задачу.

Помимо интенсификации процессов твердофазного синтеза [2], метод МО твердых тел используется для интенсификации процессов

спекания [6], для изменения¹ каталитических свойств [7, 8], а также для ускорения процессов растворения², например природных апатитов³ [9].

Эффективность механохимической обработки твердых тел обусловлена как ускорением массопереноса, так и их активацией под действием МО, которая проявляется в том, что механическая энергия усваивается в твердых телах в виде накопления различного типа дефектов: новой поверхности, точечных дефектов, дислокаций, образования новых фаз и т.д. [9]. Таким образом, МО твердых тел способствует химическому превращению веществ, так как накопление различных дефектов приводит к изменению длин химических связей и в конечном итоге – к изменению их химических свойств.

Тонкое измельчение является важным процессом во многих отраслях промышленности [9]. Необходимость производства продуктов с высокой дисперсностью объясняется тем, что ввиду их повышенной реакционной способности техническое применение в технологическом и экономическом отношении эффективнее, чем крупнодисперсных материалов. Ряд процессов впервые удалось осуществить при использовании тонкоизмельченных продуктов. В процессе тонкого измельчения изменяются не только крупность зерен, но и физико-

¹ П а р а м з и н С.М. Влияние механической активации гидроксидов Al на их реакционную способность и твердофазные превращения. Автореф. дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 1988. 27 с.

² С у б б о т и н а И.Р. (Кибардина). Механическая активация оксидных катализаторов с нанесенными ионами молибдена, хрома и ванадия. Автореф. дис. канд. хим. наук. – М., 1991. 26 с.

³ Ч а й к и н а М.В. Физико-химические основы механической активации сложных фосфатсодержащих систем и их прикладные аспекты. Автореф. дис. д-ра хим. наук. – Новосибирск, 1996. 36 с.

химические свойства материалов. Возникают активные состояния (в термодинамическом смысле). При этом имеются в виду не только взаимосвязи между механическими и химическими свойствами твердых тел, но и все структурные и физико-химические изменения, в том числе и все химические реакции, которые происходят в твердых веществах в процессе или после деформации, разрушения или механического диспергирования. Процессы, которые происходят вследствие механического воздействия, являются комплексными и зависят как от вида и интенсивности механической нагрузки, так и от специфических свойств нагружаемых твердых тел. При помощи разных способов исследований удастся постоянно расширять круг знаний о физико-химических элементарных микро- и макропроцессах, которые приводят к изменениям морфологии и структуры твердых веществ.

Существующая технология производства основного вяжущего, применяемого в строительстве, – портландцемента – весьма трудо- и энергозатратна. В его производстве применяются в основном природные ресурсы (известняки и пески). Они добываются, перерабатываются, обогащаются, затем дробятся, смешиваются в определенных необходимых соотношениях, гранулируются, сушатся, обжигаются (с получением клинкера) и размалываются в пыль, называемую портландцементом.

В этом процессе оксиды кальция, кремния, железа, алюминия вступают между собой в реакцию, образуя двух-, трехокисные минералы, составляющие цемента (двух- и трехкальциевые силикаты C_2S , C_3S , трехкальциевые алюминаты C_3Al , четырехкальциевые алюмоферриты C_4AlFe и другие сложные оксиды). Их соотношение в цементе колеблется в следующих пределах: $3CaO \cdot SiO_2$ (40 – 60 %), $2CaO \cdot SiO_2$ (15 – 35 %), $3CaO \cdot Al_2O_3$ (4 – 14 %), $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (10 – 18 %) [10].

В используемых в настоящей работе золах ТЭС (высококальциевой золе Березовской ГРЭС-1 и низкокальциевой золе Кузнецкой ТЭЦ) также содержатся вышеперечисленные оксиды (см. Отчет о НИР, 1-й этап работы, 2010 г.). Путем объединения и размалывания их в мельницах планетарного типа напрямую получается нанодисперсное силикатное вяжущее уже в мельнице, исключая большинство процессов при обычном производстве портландцемента. Этот механохимический синтез нового композиционного вяжущего значительно снижает стоимость и продолжительность производства будущего вяжущего по предлагаемой схеме (рис. 1). При этом исклю-

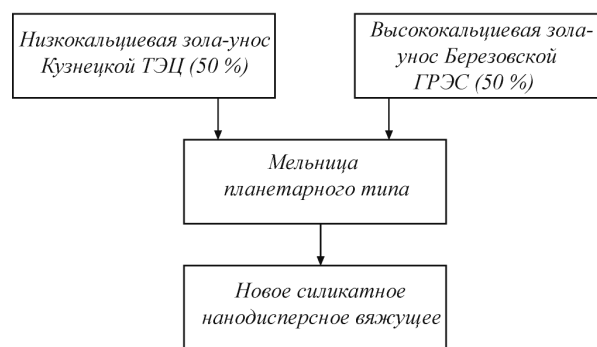


Рис. 1. Схема приготовления силикатного вяжущего

чается использование природных ресурсов, что очень важно в современных условиях загрязнения земель, водоемов, атмосферы.

Химические последствия механических воздействий на вещество есть объект механохимии – науки об инициировании и ускорении гетерогенных химических реакций механохимическими воздействиями. К механохимии относятся процессы, происходящие как в момент механохимической обработки, так и процессы, являющиеся ее следствием: реакции разложения и синтеза, изменение реакционной способности твердых тел в процессе спекания, катализа, растворения и т.д. [11].

Одним из следствий МО твердых тел является измельчение. Под измельчением понимают дробление частиц материала мелющими телами. Различают грубое (0,1 – 1,0 мм), среднее (0,01 – 0,1 мм) и тонкое (< 0,01 мм) измельчение. Процесс получения тончайших порошков и высокодисперсных суспензий определяют более узким понятием – диспергирование [12].

Метод механохимических воздействий с применением современных мельниц-реакторов является перспективным направлением для создания новых высокоэффективных и экологически чистых технологий в органическом и неорганическом синтезе; в редкометалльной, в цветной и черной металлургии, для получения вяжущих и керамических материалов; в материаловедении и других областях техники. Для эффективного его использования необходимы знания о механизмах физических и химических процессов, происходящих в механохимических реакторах.

В настоящее время опубликовано большое количество работ, посвященных физико-химическим процессам, происходящим при механохимической обработке твердых тел, и явлениям, сопровождающим релаксацию твердого тела после снятия механической нагрузки [11 – 16].

Нашим творческим коллективом изучены вышеуказанные работы, проведен анализ и исследования по разработке в течение двух лет теоретических основ и положений создания нового нанодисперсного вяжущего в процессе механохимического синтеза, опубликованы две статьи в центральных журналах [17, 18].

Понятие слова «теория» – это критерий истинности и основа развития [19]. При приложении к твердому телу внешней механической нагрузки вещество переходит в новое состояние. Первой ответной реакцией твердого тела на воздействие механических сил является деформация. Это, по существу, **первая теоретическая основа** создания нового тела (вещества). В нашем случае нового нанодисперсного вяжущего.

Вторая стадия (теоретическая основа) заключается в следующем. В процессе механохимической обработки в планетарной мельнице смеси двух зол ТЭС наблюдается взаимодействие свободных оксидов кальция и кремнезема (твердофазные реакции) с получением 2-х и 3-х кальциевых силикатов (основных составляющих портландцемента).

Минеральные составы двух зол приведены в таблице.

Третья теоретическая основа. В процессе механохимической обработки смесей рентгено-аморфный кальций (алюмосиликатная фаза) превращается в минерал $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (трехкальциевый алюмосиликат). Все три полученные минералы составляют основу нового нанодисперсного вяжущего (свыше 60 %). Вяжущими свойствами обладает и ангидрит (8 – 10 %). Активизируется и мервенит.

Портландит в связи с высокой (600 – 800 °С) температурой в реакторе и механическим воздействием разлагается на CaO и H_2O , а освобожденный оксид кальция взаимодействует с кварцем, образуя его силикаты.

В результате проведенного исследования минерального состава переработанной смеси из двух зол ТЭС рентгенофазовым анализом на

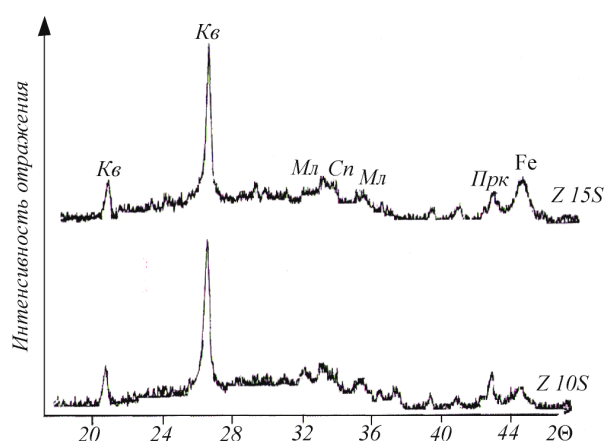


Рис. 2. Рентгенограммы проб Z 10S и Z 15S:
Кв – кварц, Мл – муллит, Прк – периклаз, Сп – спуррит,
Fe – железо, Z – зола, S – смесь

аппарате ДРОН-3 после механохимической переработки в течение 10 и 15 мин установлено преимущественное содержание рентгено-аморфной фазы в виде двух- и трехкальциевого силикатов и незначительное присутствие кварца, периклаза, муллита, спуррита и натертого α -Fe (железа). Рентгенограммы приведены на рис. 2 [20].

Положения

1. Авторами работы [12] установлено, что при сопоставлении с обычным нагреванием механически обработанные вещества оказываются намного порядков более реакционно-способными, особенно в низкотемпературной области. Известно также [21], что в отсутствие механической нагрузки для образования и развития оксидных пленок потребовалось бы 10^{17} лет, в то время как на напряженной поверхности под влиянием трения качения такие же пленки появляются через несколько минут. Более того, часто при механическом возбуждении идут такие реакции, которые неосуществимы при нагревании [22].

Отсюда вывод, что механохимическая об-

Минеральный состав зол

Зола Кузнецкой ТЭЦ Состав	Содержание, %	Зола Березовской ГРЭС Состав	Содержание, %
Рентгено-аморфный кальций (алюмо- силикатная фаза).....	45	$\text{CaO}_{\text{свободный}}$	40
Муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).....	10	Мервенит ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$).....	15
Кварц (SiO_2).....	20	Ангидрит (CaSO_4).....	15 – 20
Магнетит (Fe_3O_4).....	5 – 7	Кварц (SiO_2).....	10
$\text{CaO}_{\text{свободный}}$	2 – 3	Портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)...	5 – 7
Плагиоклаз ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).....	1 – 2	Периклаз (MgO).....	5 – 7
Портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).....	Следы	Калиевый полевой шпат ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$).....	2 – 3

работка смесей при создании нового вяжущего имеет значительные преимущества как по скоростным, так и по качественным показателям.

2. В процессе исследований (совместно с ИХТТиМ СО РАН) установлены пути превращения механической энергии в химическую с получением нового вещества (нанодисперсного вяжущего) из отходов промышленности (двух зол ТЭС) в мельницах планетарного типа конструкции ИХТТиМ.

3. Установлены механизмы процессов, происходящих в твердых телах при их механических обработках, в том числе химическое взаимодействие оксидов кремния, кальция, алюминия, железа.

4. Определено влияние механических обработок твердых тел на их реакционную способность.

5. В результате измельчения и диспергирования происходит процесс хрупкого разрушения твердого тела, приводящий, в частности, к изменению общей площади поверхности и к изменению самой поверхности. Эти данные используют для описания кинетики диспергирования.

Выводы. В процессе изучения отечественной и зарубежной литературы и проведения исследований с получением нового нанодисперсного силикатного вяжущего в процессе помола в планетарных мельницах двух зол тепловых электростанций (высококальцевой золы-уноса Березовской ГРЭС-1 и низкокальцевой золы-уноса Кузнецкой ТЭЦ) установлено, что образование дисперсных частиц в ходе механохимического синтеза происходит в результате тонкого измельчения реагентов и химического взаимодействия между компонентами смеси. Частицы продуктов реакции образуются на контактах реагентов в виде двухмерных зародышей, а затем происходит их рост в объеме. При тонком измельчении смесей с использованием механохимических реакций можно получить частицы размером 0,02 – 0,2 мкм вместо 1 – 5 мкм без использования растворов и растворителей. Разработана кинетическая модель механохимической реакции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Болдырев В.В. – В кн.: Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР: Сб. СО АН СССР // Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г. Авакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. С. 5 – 32.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
3. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 287 с.
4. Сычев М.М. // ЖПХ. 1990. Т. 63. С. 489.
5. Болдырев В.В., Авакумов Е.Г. // Успехи химии. 1971. № 40. С. 1836.
6. Сысоев В.Ф., Зырянов В.В. // Порошковая металлургия. 1991. № 8. С. 18 – 21.
7. Исупова Л.А., Александров В.Ю., Поповский В.В. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. Вып. 1. С. 39 – 43.
8. Хайнике Г. Трибохимия. – 2-е изд. – М.: Мир, 1987. – 305 с.
9. Хеегн Х. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 2. Вып. 1. С. 3.
10. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 5. – М.: Советская энциклопедия, 1967. С. 802.
11. Ляхов Н.З., Болдырев В.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 5. № 13. С. 3 – 8.
12. Механохимия создания материалов с заданными свойствами: Учебн. пособие / О.В. Андриюшкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули, З.А. Коротаева. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. – 352 с.
13. Хайнике Г. Трибохимия. – М.: Мир, 1978. – 305 с.
14. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – 2-е изд., перераб. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1986. – 307 с.
15. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1984. Т. 53. Вып. 11. С. 1769 – 1789; 1994. Т. 63. Вып. 12. С. 1031 – 1043.
16. Полубояров В.А., Коротаева З.А., Ушакова Е.П. – В кн.: Сб. трудов по Материалам межрегиональной конференции с международным участием / Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры: получение; свойства; применение. – Красноярск: изд. Красноярского гос. ун-та, 1996. С. 114, 115.
17. Луханин М.В., Павленко С.И., Мочалов С.П. и др. // Журнал «ALITINFORM». Международное аналитическое обозрение / Исследование структуры и реакционной способности высококальцевой и низкокальцевой зол-уносов ТЭС с целью создания нового вяжущего. 2011. № 5, 6. С. 98 – 108.
18. Луханин М.В., Павленко С.И., Черепанов К.А. // Информационный

научно-технический журнал / Ресурсо- и энергосбережение на основе использования нанодисперсного структурированного вяжущего нового поколения в производстве керамики и огнеупоров. 2011. № 5. С. 14, 15.

19. Советский энциклопедический словарь. Издание 4-е. – М.: Советская энциклопедия, 1989. С. 1333.
20. Луханин М.В., Павленко С.И. – В сб. докладов 3-й Международной научно-практической конференции. Новое бесце-

ментное вяжущее из зол теплоэлектростанций. 2010. С. 338 – 344.

21. F i n k M., H o f m a n n U. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1933. Bd. 210. S. 100 – 104.
22. T h i e s s e n P., H e i n i c k e G., S c h o b e r E. // Z. Phys. Chem. 1970. Bd. 377. № 20. S. 20 – 28.

© 2012 г. М.В. Луханин, С.И. Павленко,
С.П. Мочалов, А.В. Ушеров-Маршак
Поступила 4 июля 2012 г.