

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРЕМЫЧКИ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА МЕЗОУРОВНЕ СИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ*

Сидоренко Ю.В.

Самарский государственный архитектурно-строительный университет, Самара

Межзёрновая область является наиболее напряжённым элементом в системе вяжущих, подвергающихся деформации (например, силикатные безавтоклавные изделия), так как в ней происходит передача усилий между структурным элементом соответствующего уровня и несущей дисперсионной средой. Роль внешних воздействий сводится к структурированию и перекомпоновке этой области, усилению влияния поверхностных сил и связанных с ними нелинейных процессов и фазовых переходов. В применении к вяжущим веществам межграницные области рассматривались в трудах Д.И. Штакельберга, М.М. Сычёва, В.И. Соломатова, И.А. Рыбьева, В.М. Ентова, Р.М. Мусина и других исследователей.

В основе представляемого нами механизма формирования контакта между частицами в межграницной области находятся явления разделения фаз с образованием необратимого осадка. Роль разделителя выполняет динамическая мембрана.

Теоретические основы образования динамических мембран в баромембранной технологии из дисперсных фаз суспензий рассматривались А.Б. Марцинковским, Ю.И. Дытнерским, С.С. Духиным, Г.А. Мартыновым, Н.В. Чураевым, С.И. Васиным, В.М. Старовым и В.В. Голубевым, В.А. Жужиковым, М.Т. Брык и Е.А. Цапюк, С. Соу, G.B. Tanny, H.K. Lonsdale, A.S. Michaels, M.W. Chrudacek, A.G. Fane и другими исследователями.

Поляризационные явления на уровне обратного осмоса и ультрафильтрации приводят к образованию на фильтре-подложке динамической мембраны. В её основе - наличие двух слоёв: концентрационного и гелеобразного. Под действием перепада давления гелевый слой сжимается и теряет часть осмотической воды. Его сопротивление и селективность растут. Граница концентрационного и диффузного слоя соответствует точке гелеобразования.

В [1] рассматривается формирование динамической мембраны, состоящей из двух слоёв - подвижного и неподвижного. Приводится условие формирования неподвижного слоя, учитывающего наряду с гидродинамическими факторами и расклинивающую силу. Рост селективности динамической мембраны авторы [1] объясняют переупаковкой частиц, т.е. усилением роли плотного неподвижного слоя. Авторы полагают, что если в нижних слоях перепад давления превосходит расклинивающее давление, то образуется необратимый осадок.

В работе В.М. Старова и В.В. Голубева [2] рассматривается влияние гидродинамических факторов на формирование мембраны для режимов микро- и ультрафильтрации. В качестве предельного условия нахождения частицы на поверхности мембраны (с учётом поверхностных электростатических и ван-дер-ваальсовских сил) принято условие, что тангенциальная сила должна быть меньше прижимающей силы. В работе С.И. Васина и В.М. Старова рассматривается аналогичная задача при формировании мембраны с неньютоновскими реологическими свойствами в условиях подвижной твёрдой фазы. Переупаковка наблюдается и для слабо флокулирующих частиц. Особенности применения жидких мембран в разделении веществ рассматриваются также Г.С. Дьяконовым [3].

М.Т. Брык и Е.А. Цапюк [4] отмечают, что формирование осадков из неорганических коллоидных гелей всегда сопровождается коагуляцией, гетерокоагуляцией и адагуляцией. На это же обращали внимание С.Т. Хванг и К. Каммермейер [5].

Исследуя фильтрацию неорганических коллоидов, М.Т. Брык и Е.А. Цапюк, R.J. Baker, A.G. Fane, M.W. Chrudacek отмечают, что увеличение перепада на мембране приводит к увеличению удельного сопротивления, что авторы связывают с коагуляционными процессами в мембране. По мнению Ю.И. Дытнерского и G.B. Tanny, динамические мембраны образуются и при режимах микрофильтрации с диаметрами пор до 5 мкм. Наметилась тенденция использовать промышленные отходы для формирования динамических мембран, так как они содержат высокодисперсную составляющую.

Впервые на существование уплотнённого и рыхлого слоёв для микрофильтрационных систем указывали Г.М. Знаменский и Ф.А. Редько, причём они отмечали, что толщина уплотнённого слоя возрастает, а рыхлого - остаётся постоянным. Это явление объясняют превышением давления над силами трения между частицами.

Образование необратимых осадков в баромембранных технологиях рассматривается как нежелательное явление, и высокодисперсные компоненты, образующие их, удаляются частично на предыдущих технологических операциях. В качестве мембранообразующих используются бентониты, глинистые дисперсии, гидрооксиды многозарядных металлов, которые имеют низкую контактно-конденсационную способность и поэтому формируют обратимые мембраны. В теоретическом плане

многие исследователи применяют аппарат гидромеханики двухфазных сред, рассматривая формирование идеальной мембраны, т.е. без учёта необратимой коагуляции.

Проведённый анализ данных актуален в плане обоснования механизма необратимой фазовой перемычки между структурными элементами на модели мезоуровня рассматриваемой системы.

Возникновение между структурными элементами капиллярно-пористой силовой перемычки из нестабильных гидросиликатов можно представить как последовательность следующих временных интервалов:

Индукционный период.

При выдавливании вязущего из объёмной поры в сужающийся капилляр продвижение потока должно удовлетворять следующему силовому условию: $\tau(\varphi) > \tau_0(\varphi)$.

С ростом объёмной концентрации частиц твёрдой фазы по длине канала увеличивается и предельное напряжение сдвигу $t(j)$. Одновременно уменьшается радиус поперечного сечения, и при определённом давлении прессования происходит остановка переднего фронта движущейся вязкой массы. Усилению “затвердевания” потока способствует появление в некоторый момент электростатической компоненты расклинивающего давления, которая создаёт эффект “распора” и ещё более усиливает напряжения трения о стенки канала. Последний фактор обусловлен избыточным отрицательным электрокинетическим потенциалом гидросиликатов кальция и частиц кремнезёма в межзёрновой области. У фронта потока образуется первоначальная динамическая мембрана из твёрдой фазы, которая играет роль подложки - фильтра. Движущей силой процесса является фильтрат, сбрасываемый через поры в объёмную область стока.

Основной квазистатический период.

В процессе движения гетерогенной смеси на фильтре происходит её разделение на свободную жидкость (фильтрат) и твёрдую фазу, которая при конденсации образует необратимую перемычку. Увеличение перепада давления в межчастичной области компенсируется ростом сопротивления, и расход можно принять приближённо постоянным.

Заключительный период.

Увеличение сопротивления системы, как за счёт длины капиллярно-пористого тела, так и кольтматации его пор, приводит к снижению движущей силы - расхода фильтрата, и в результате - к завершению контактно- конденсационных процессов в граничной области [6].

По длине канала, в зависимости от реологии, можно наметить несколько областей:

область сжимаемого осадка (в этой области поверхностные эффекты незначительны и поэтому ими можно пренебречь);

область фронта перколяции, где при достижении нестабильной фазой концентрации, равной критической, происходит структурный фазовый переход в виде образования бесконечного перколяционного кластера из сросшихся необратимо частиц; фронт перколяции перемещается навстречу набегающему потоку к объёмной области;

область капиллярно-пористого тела; через него в процессе фильтрации жидкости происходит кольтматация капилляров остатками частиц, не вошедших во фронт перколяции.

В рассматриваемой схеме формирование перемычки связано с более плотной переупаковкой частиц в зоне осадка. Прилегающая к фронту перколяции область обладает сильной нелинейностью, что связано с действием поверхностных сил. Если перепада давления достаточно, то происходит преодоление расклинивающего давления и частица попадает в ближнюю потенциальную яму, где и происходит необратимая конденсация.

Таким образом, в межграничной области под действием гидродинамического перепада осуществляется механический синерезис жидкости в объёмную область стока.

В зависимости от реологии вязущего (суспензия в режиме фильтр-прессование) мы допускаем и несколько иную картину образования перемычки: при выжимании суспензионного потока сжимаемый осадок будет состоять из двух областей: зоны подвижного и неподвижного осадков. В пристеночных областях будет особенно сильное изменение градиента скорости $\Gamma = \frac{\partial V_x}{\partial y}$, что увеличит градиентную

коагуляцию в виде налипающего на стенки осадка и приведёт к сужению капилляра транспортного типа. Вязущая среда, проходя между частицами, осуществляет силовое воздействие и раздвигает их. При этом интенсивность эпюры силовых воздействий на частицу по длине капилляра будет переменной [7]. Вязущее, находящееся ближе к вертикальной оси симметрии, будет подвергаться большим деформациям, чем располагающееся ближе к объёмной фазе, пористость также будет убывать. Объёмное содержание твёрдой нестабильной фазы φ_t начинает увеличиваться, пока не достигнет порога перколяции φ_t^* . Для системы случайно упакованных сфер, согласно данным G.D. Scott, J.D. Bernal, J. Mason,

критическая концентрация срастания $\phi^*_{\tau} = 0,64$. Размер зоны сросшихся частиц по продольной координате будет характеризовать степень проведения контактной конденсации. Процесс перехода частицы из области дальнего энергетического минимума в область ПКС II связан с возникновением неустойчивости и увеличения степени чувствительности системы.

Уоллис при анализе уравнений неразрывности и движения в процессе осаждения твёрдой фазы приходит к выводу, что значительное изменение концентрации твёрдой фазы ведёт к потере устойчивости течения. Дополняя эти сведения, И.М. Федоткин [8, 9] уточняет, что данный процесс зависит от соотношения скоростей статической и динамической волн.

Рассматривая процесс формирования необратимого контакта с точки зрения аналогизации фазовых переходов (кристаллизации, адсорбции, полимеризации и т.д.), необходимо отметить, что принцип “узкой” зоны часто используется на практике (так, Я.Б. Зельдович и Д.А. Франк-Каменецкий применяют его для анализа фронта пламени в газе, Б.В. Новожилов – для горения ракетного топлива). При этом считают, что химические превращения происходят при наибольшей температуре, полагая, что ширина зоны стремится к нулю, т.е. заменяют реальный профиль температурной кривой разрывной функцией. Ряд процессов полимеризации сопровождается диффузионными процессами и отверждением тонких слоёв. Процесс контактной конденсации является не термодинамическим переходом, а структурным, топологическим. Ему соответствует скачок вязкости / модуля упругости, теплопроводности в связи с переходом от дискретной совокупности к связанной. Таким образом, рассматривается процесс создания контактно-конденсационной перемычки как уплотняющееся движение многофазной среды по длинному сужающемуся каналу.

Объёмная область и область входа в капилляр характерны явлениями разупрочнения как на межагрегатном, так и внутриагрегатном уровнях, что связано с поступлением свободной воды в область из мелких капилляров при их деформации. Поступающая свободная жидкость оказывает различное действие на агрегат:

на первоначальном этапе возникает химический градиент давления между дисперсионной средой внутри кластерных частиц и внешней средой, что приводит к оттоку жидкости из кластера и сближению его частиц;

позднее кластер будет пронизываться свободной жидкостью, что приведёт к возникновению гидродинамической составляющей, стремящейся раздвинуть частицы кластера.

Знак суммарной расклинивающей компоненты для области дальней энергетической ямы будет определяться тремя составляющими - молекулярной, ионно-электростатической и гидродинамической.

Гетерогенный поток, проходя ряд последовательных зон, под действием силовых деформаций претерпевает существенные реологические изменения, которые имеют как эволюционирующий, так и пороговый характер. Поэтому оправдано применение подхода, когда процесс расчленяется на элементарные области и моделируется каждая из них в отдельности со стыковкой граничных условий по каждой из зон.

* В рамках гранта, финансируемого Министерством образования и науки Самарской области в 2006 г., наименование НИР: “Моделирование механизма твердения нестабильного силикатного вяжущего на мезоуровне системы” (раздел - 364Т3.13 П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С. Коагуляция и динамика тонких пленок.- Киев: Наук. думка, 1986. - 229 с.
2. Старов В.М., Голубев В.В. Формирование динамической мембраны в условиях тангенциального потока // Коллоидный журнал.-1995.- Т.57, №6. - С.857-861.
3. Дьяконов Г.С. Физико-химические основы применения жидких мембран в процессах разделения веществ: Дис. ... д-ра хим. наук: - Казань, 1994. - 399 с.
4. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. – Киев: Наукова Думка, 1989. – 292 с.
5. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения.- М.: Химия, 1981.- 463 с.
6. Сидоренко Ю.В. Моделирование процессов контактно-конденсационного твердения низкоосновных гидросиликатов кальция: Дис. ... канд. техн. наук. - Самара, 2003. - 217 с.
7. Коднир Д.С. Контактная гидродинамика смазки деталей машин. –М.: Машиностроение, 1976. - 304 с.
8. Федоткин И.М. Интенсификация технологических процессов. – Киев: Вища школа, 1979. - 342 с.
9. Федоткин И.М., Воробьёв Е.И., Вьюн В.И. Гидродинамическая теория фильтрования суспензий. – Киев: Вища школа, 1986. - 166 с.

