

УДК 543.54; 544.72

РЕГУЛИРОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ CaCO_3 ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПИРОКАТЕХИНА

Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Малиновкер В.М., Крайний А.А., Городов А.И.

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

Проведены исследования по изучению коллоидно-химических свойств водных дисперсий мела с добавкой на основе отходов производства пирокатехина. Были изучены реологические и электрокинетические свойства суспензий, влияние добавки на агрегативную устойчивость дисперсий. Вследствие адсорбции добавки на частицах суспензий значение предельного напряжения сдвига уменьшается практически до нуля. Установлено, что изучаемая добавка в водных суспензиях CaCO_3 в большей мере является поверхностно-активной на границе «твердое тело – раствор», чем на границе «раствор – воздух». Все это приводит к лиофилизации поверхности частиц, что обуславливает агрегативную устойчивость дисперсий за счет адсорбционно-сольватного фактора. Изменение дзета-потенциала свидетельствует о вкладе и электрокинетического фактора агрегативной устойчивости. Полученные данные развивают представления о механизме действия добавок на водные минеральные дисперсии и позволяют утверждать, что разработанная пластифицирующая добавка на основе кубовых остатков производства пирокатехина позволяет эффективно регулировать коллоидно-химические свойства водных минеральных дисперсий.

Ключевые слова: агрегативная устойчивость, реологические свойства, адсорбция, дзета-потенциал, минеральные суспензии

CONTROL OF AGGREGATE STABILITY AND RHEOLOGICAL QUALITIES OF CaCO_3 BY THE ADDITIVE BASED ON PIROCATECHOL PRODUCTION WASTE

Shapovalov N.A., Poluektova V.A., Malinovker V.M., Krayniy A.A., Gorodov A.I.

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

The article deals with the study of colloidal and chemical qualities of aqueous dispersions of chalk containing the additive based on pyrocatechol production waste. The rheological and electrokinetic characteristics of the suspensions have been studied as well as the influence of the additive on the dispersion aggregate stability. The value of yield strength is practically reduced to zero as the result of the additive adsorption on the suspensions particles. It has been found that the additive under study is more active on the solid-solution interface than on the solution-air interface in aqueous suspensions. It leads to the lyophilization of the particles surface that provides the aggregate stability of dispersions due to adsorption-solvent factor. The change of ζ -potential demonstrates the contribution of the electrokinetic factor of the aggregate stability. The received data develops the ideas about the mechanism of the additives action on aqueous dispersions and let us claim that the plasticizing agent based on stillage residues of pyrocatechol production gives the opportunity to regulate colloidal and chemical qualities of aqueous mineral dispersions.

Keywords: aggregate stability, rheological qualities, adsorption, zeta-potential, mineral suspensions

Важнейшей проблемой коллоидной химии является оптимизация агрегативной устойчивости и регулирование реологических параметров водных минеральных суспензий. Целенаправленное модифицирование границ раздела фаз «раствор – воздух» и «твердое тело – раствор» и, как следствие, изменение коллоидно-химических свойств дисперсий с поверхностно-активными модификаторами вызывается возрастающей потребностью в высококачественных материалах в ряде отраслей промышленности.

Ранее проведенные исследования [4–9] позволили разработать ряд пластифицирующих добавок самого различного состава, в том числе добавок на основе ароматических фенолов с различным содержанием оксигрупп. Нами была продолжена работа в данном направлении и выдвинута рабочая гипотеза, что эффективной пластифицирующей и структурорегулирующей добавкой

может служить пластификатор на основе пирокатехина. Исследована возможность получения добавки на основе пирокатехина [1].

Результаты показали, что, в отличие от фенола и резорцина, пирокатехин, в котором оксифенольные группы занимают метаположение, слабо конденсируется с формальдегидом. Результаты исследования состава получающихся смесей методом жидкостной хроматографии показали, что значительная доля пирокатехина остаётся несвязанной и полученная смесь обладает слабыми пластифицирующими свойствами. В то же время кубовые остатки при получении пирокатехина в результате воздействия высоких температур и сильных кислот подвергаются процессам полимеризации и поликонденсации, в результате чего образуются олигомерные соединения с молекулярной массой 800–1000. В кубовых остатках содержится также около 25% сульфата натрия, образу-

щегося при нейтрализации серной кислоты, используемой для получения пирокатехина.

Для изучения коллоидно-химических свойств минеральных дисперсий использовали мел Копанищенского месторождения с удельной поверхностью 1750 м²/кг. Как видно из рис. 1, исходные минеральные дисперсии представляют собой типичные вязкопластичные тела. Наиболее полно полученные кривые описываются реологическим уравнением Оствальда. В то же время при

определенных концентрациях пирокатехиновой добавки (ПД-1) значительно увеличивается линейная часть графиков, и поведение данных суспензий может быть описано уравнением Бингама, а затем Ньютона.

Как видно из рис. 2, полученная пластифицирующая добавка позволяет снизить предельное динамическое напряжение сдвига практически до нуля и в значительной мере снизить пластическую вязкость до определённого минимального значения.

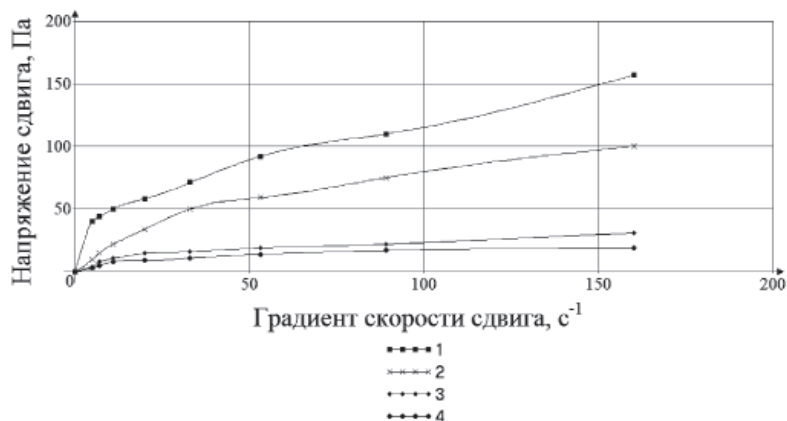
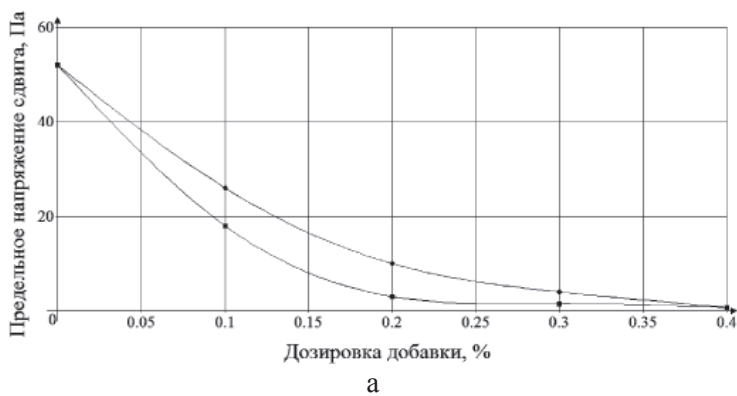
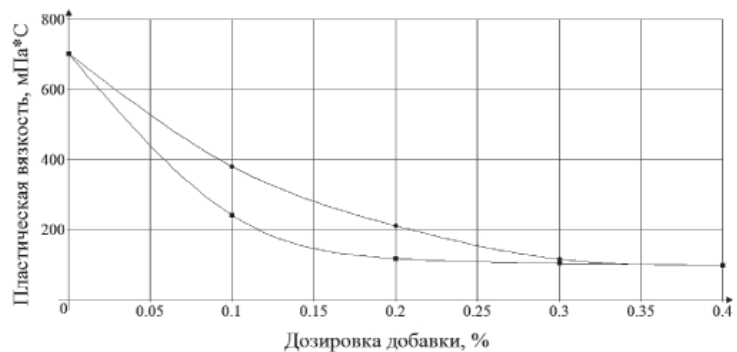


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига в суспензии мела ($V/T = 0,5$) при различных концентрациях добавки ПД-1: 1 – исходная суспензия; 2 – 0,2%; 3 – 0,3%; 4 – 0,4%



а



б

Рис. 2. Влияние концентрации добавок на предельное динамическое напряжение сдвига (а) и пластическую вязкость (б) меловой суспензии при $V/T = 0,5$: 1 – ПД-1; 2 – С-3

Из полученных данных следует, что при увеличении концентрации добавки суспензия переходит к ньютоновскому, что должно приводить к увеличению агрегативной устойчивости дисперсий и уменьшению наивероятнейшего радиуса частиц. Это подтверждается данными на рис. 3 и 4, где методом седиментационного анализа определяли распределение частиц по радиусам. Из графика видно, что увеличение добавки приводит к уменьшению радиуса частиц и к смещению распределения частиц в область более низких значений радиуса.

методом оптической микроскопии, полученных на микроскопе «NEOFHOT-32». Как видно на рис. 5, при введении добавки вторичные агрегаты диспергируют до первичных частиц. Таким образом, результаты изучения реологических и седиментационных характеристик изученных систем, результаты оптической микроскопии свидетельствуют, что введение добавки приводит к значительному уменьшению значения предельного напряжения сдвига, пептизации частиц и повышению их агрегативной устойчивости.

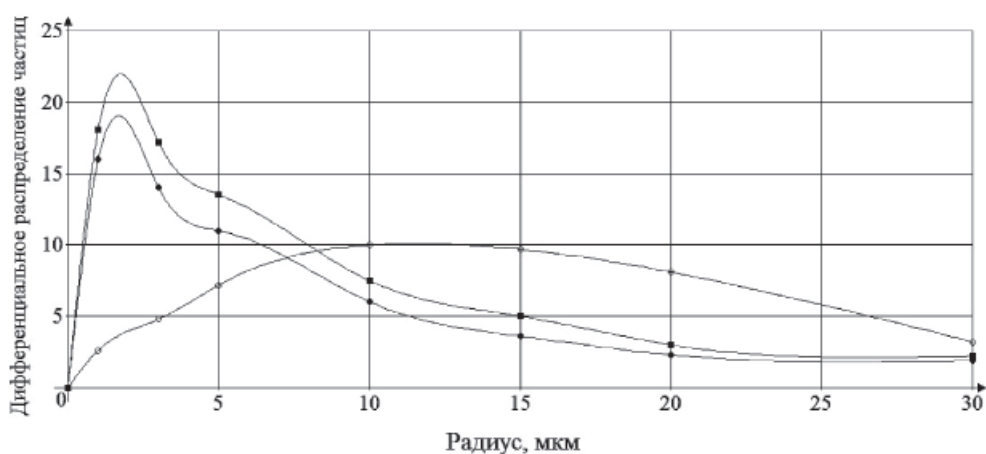


Рис. 3. Кривые дифференциального распределения частиц мела по радиусам при различных концентрациях добавок: 1 – ПД-1; 2 – С-3; 3 – без добавок

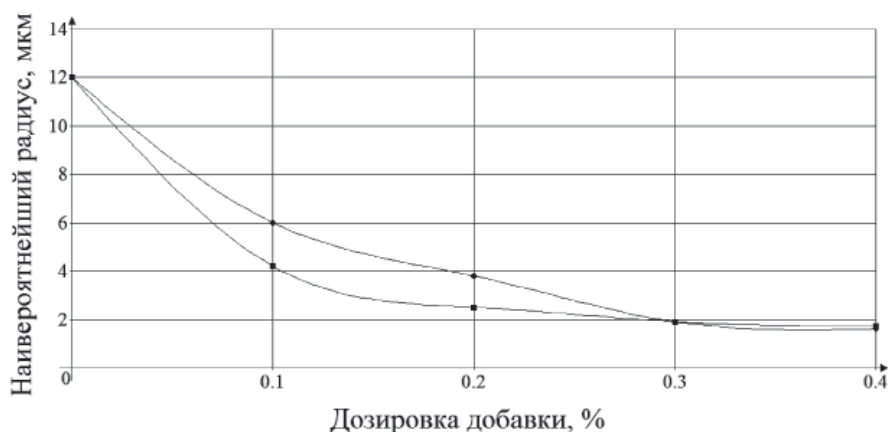


Рис. 4. Влияние концентрации добавки на наивероятнейший радиус частиц мела: 1 – ПД-1; 2 – С-3

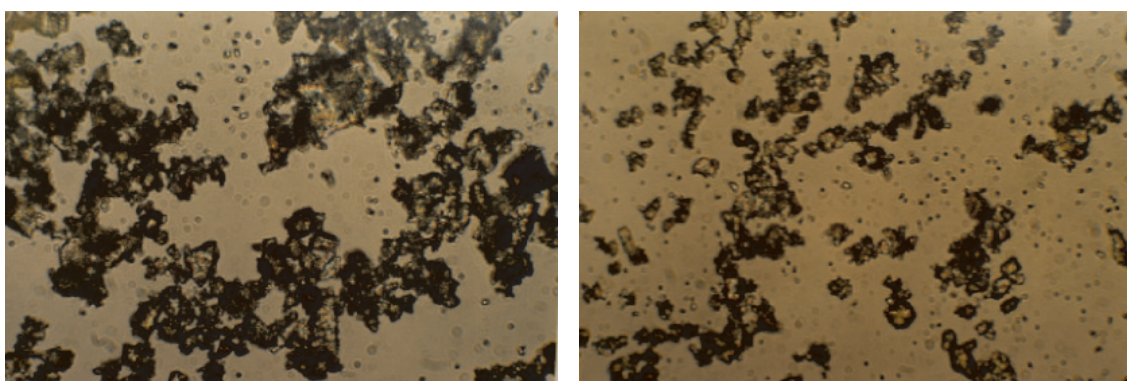
Эти данные совпадают с известным минимальным наивероятнейшим значением радиуса меловых частиц 1–1,5 мкм [2]. Значение радиуса, полученное методом седиментационного анализа, удовлетворительно совпадает с непосредственным определением размеров частиц

Изучение адсорбции олигомерных молекул пластифицирующей добавки спектральным методом показало, что кривые имеют характер мономолекулярной адсорбции. При этом изучение десорбции показало, что адсорбция является практически необратимой. Это подтверждают известные

литературные данные об адсорбции олигомерных соединений, и это связывается нами с проявлением дисперсионного взаимодействия и корпоративного эффекта [3]. С целью определения влияния пластифицирующей добавки на поверхностное натяжение на границе «твердое тело – раствор» изучали влияние добавки на поверхностное натяжение на границе «раствор – воздух» и величину краевого угла смачивания на поверхности CaCO_3 , а затем рассчитывали работу смачивания. Введение пирокатахиновой добавки незначительно влияет на поверхностное натяжение на границе «раствор – воздух». В то же время краевой угол при увеличении кон-

центрации добавки уменьшается. Это может быть связано с увеличением работы смачивания, рассчитанной по уравнению Юнга. Это свидетельствует, что данная добавка в большей мере является поверхностно-активной на границе «твердое тело – раствор», чем на границе «раствор – воздух» (таблица).

Молекулы добавки, абсорбируясь на поверхности минеральных частиц, модифицируют её, что приводит к изменению электрокинетических свойств. Наличие в составе добавки оксифенольных групп должно приводить к смещению электрокинетического потенциала в отрицательную область, что и подтверждается данными на рис. 6.



а

б

Рис. 5. Микрофотографии частиц в суспензиях мела без добавки (а) и с 0,4% добавки (б)

Влияние добавки на параметры границ раздела фаз

C, %	θ , °	$\cos\theta$	$\sigma_{\text{т-ж}}$, мДж/м ²	$\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}$, мДж/м ²
0	46,1	0,693	72,0	49,9
0,2	38,4	0,784	70,0	54,9
0,3	34,6	0,821	68,1	55,9
0,4	34,2	0,827	67,5	55,8

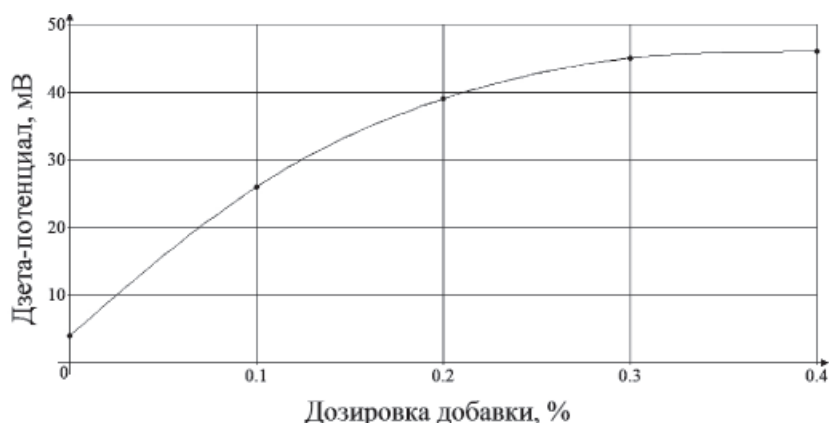


Рис. 6. Влияние концентрации добавки ПД-1 на электрокинетический потенциал мела

Сравнивая величины электрокинетических потенциалов, реологические свойства, агрегативную устойчивость, следует отметить, что наибольшие изменения данных параметров происходят в одной и той же области концентрации. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что действие данной добавки может быть обусловлено несколькими факторами агрегативной устойчивости. Основными из них являются электростатический фактор, обусловленный значительным увеличением электрокинетического потенциала по абсолютной величине и адсорбционно-сольватный, вследствие создания сольватных оболочек возле гидрофильных оксифенольных групп добавки. Роль электростатического фактора подтверждается тем, что нейтрализация минеральных суспензий до нейтрального значения pH приводит к значительному уменьшению эффективности пластифицирующих добавок, связанных со степенью диссоциации полярных фенольных групп. К уменьшению эффективности пластифицирующей добавки приводит и увеличение ионной силы раствора при введении нейтральных солей, таких как KCl. В этом случае происходит сжатие двойного электрического слоя и значительное уменьшение дзета-потенциала. Большое значение адсорбционно-сольватного фактора подтверждается увеличением предельного динамического напряжения сдвига при температурах свыше 40–45 °С, при воздействии таких температур происходит разрушение сольватных оболочек.

Полученные практические результаты подтверждаются теоретическим расчетом потенциальных кривых взаимодействия в минеральных суспензиях. Расчеты показывают, что снижение энергии коагуляционного контакта до величин, сопоставимых с энергией теплового движения, происходит только при учете как адсорбционно-сольватного, так и электростатического факторов.

Таким образом, полученные данные развивают представления о механизме действия добавок на водные минеральные дисперсии и позволяют утверждать, что разработанная пластифицирующая добавка на основе кубовых остатков производства пирокатехина позволяет эффективно регулировать коллоидно-химические свойства водных минеральных дисперсий, что в свою очередь позволяет предсказать влияние на конечные характеристики суспензий, используемых в качестве сырья для производства различных строительных материалов.

Статья подготовлена в рамках научного проекта № 14-41-08015 р. оф. м. при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области.

Список литературы

1. Косухин М.М., Полуэктова В.А., Малиновкер В.М., Шаповалов Н.А. Полифункциональный суперпластификатор для бетонов на основе отходов производства пирокатехина // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 1. – Ч. 3. – С. 718–722.
2. Паус К.Ф., Евтушенко И.С. *Химия и технология мела*. – М.: Стройиздат, 1977. – 138 с.
3. 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.
4. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Здоренко Н.М. Регулирование коллоидно-химических свойств каолиновых и глинистых суспензий комплексными добавками // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. – 2011. – Т. 15. – № 9. – С. 114–121.
5. 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.
6. Слюсарь О.А. Разжижающая добавка для каолиновых суспензий // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2003. – № 5. – С. 139–144.
7. Слюсарь О.А., Уваров В.М. Смачивание твердой поверхности растворами модифицирующих добавок // *Стекло и керамика*. – 2014. – № 4. – С. 36–40.
8. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. Влияние олигомерных электролитов на агрегативную устойчивость и реологические свойства водных минеральных суспензий // *Коллоидный журнал*. – 2006. – Т. 68. – № 3. – С. 384–390.
9. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Influence of complex additives on electrosuperficial properties of kaolin suspensions // *World Applied Sciences Journal*. – 2013. – Т. 24. – № 11. – С. 1478–1482.

References

1. Kosuhin M.M., Polujektova V.A., Malinovker V.M., Shapovalov N.A. Polifunkcional'nyj superplastifikator dlja betonov na osnove othodov proizvodstva pirokatehina // *Fundamental'nye issledovanija*. 2013. no. 1. Ch. 3. pp. 718–722.
2. Paus K.F., Evtushenko I.S. *Himija i tehologija mela*. M.: Strojizdat, 1977. 138 p.
3. Sljusar' A.A., Polujektova V.A., Muhacheva V.D. Kolloidno-himicheskie aspekty plastifikacii mineral'nyh suspenzij oksifenolfurfurool'nyh oligomerami // *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova*. 2008. no. 2. pp. 66–69.
4. Sljusar' A.A., Sljusar' O.A., Zdorenko N.M. Regulirovanie kolloidno-himicheskikh svojstv kaolinovyh i glinistyh suspenzij kompleksnymi dobavkami // *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Estestvennye nauki*. 2011. T. 15. no. 9. pp. 114–121.
5. Sljusar' A.A., Shapovalov N. A., Polujektova V. A. Regulirovanie reologicheskikh svojstv cementnyh smesej i betonov dobavkami na osnove oksifenolfurfurool'nyh oligomerov // *Stroitel'nye materialy*. 2008. no. 7. pp. 42–43.
6. Sljusar' O.A. Razzhizhajushhaja dobavka dlja kaolinovyh suspenzij // *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova*. 2003. no. 5. pp. 139–144.
7. Sljusar' O.A., Uvarov V.M. Smachivanie tverdoj poverhnosti rastvorami modifitsirujushih dobavok // *Steklo i keramika*. 2014. no. 4. pp. 36–40.
8. Shapovalov N.A., Sljusar' A.A., Sljusar' O.A. Vlijanie oligomernyh jelektrolitov na agregativnuju ustojchivost' i reologicheskie svojstva vodnyh mineral'nyh suspenzij // *Kolloidnyj zhurnal*. 2006. T. 68. no. 3. pp. 384–390.
9. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Influence of complex additives on electrosuperficial properties of kaolin suspensions // *World Applied Sciences Journal*. 2013. T. 24. no. 11. pp. 1478–1482.

Рецензенты:

Евтушенко Е.И., д.т.н., профессор, проректор по научной работе, 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 02.03.2015.