

УДК 544.773.2

ОБРАБОТКА СУСПЕНЗИЙ УЛЬТРАЗВУКОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ТРЕХФАЗНЫХ ПЕН И МАТЕРИАЛОВ

Вилкова Наталья Георгиевна

Natalya Georgievna Vilкова,

Профессор, доктор химических наук, профессор кафедры «Физика и химия»

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Пенза, Россия

Фокин Георгий Александрович

Georgy Aleksandrovich Fokin,

Профессор, доктор технических наук, профессор кафедры «Физика и химия»,

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,

Пенза, Россия

Мишина Светлана Ивановна

Svetlana Ivanovna Mishina,

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и методика обучения химии»

Пензенский государственный университет

Пенза, Россия

Мазурин Николай Николаевич

Nikolai Nikolaevich Mazurin

Аспирант кафедры «Физика и химия»,

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,

Пенза, Россия

ULTRASONIC TREATMENT OF SUSPENSIONS TO OBTAIN STABLE THREE-PHASE FOAMS AND MATERIALS

Аннотация: в работе исследовано ультразвуковое воздействие на суспензии кремнезема и цемента. Обнаружено, что ультразвуковая обработка исходных суспензий приводило к диспергированию исследуемых частиц, и как следствие, к повышению устойчивости пен, стабилизированных кремнеземом, и возрастанию прочности цементного камня.

Abstract: in this work, the ultrasonic effect on silica and cement suspensions was studied. It was found that the ultrasonic treatment of the initial suspensions led to the dispersion of the particles under study, and as a result, to an increase in the stability of silica-stabilized foams and an increase in the strength of the cement stone.

Ключевые слова: пена, краевой угол смачивания, ультразвуковая обработка, кремнезем, цемент

Keywords: foam, contact angle, ultrasonic treatment, silica, cement

Известно, что тонкодисперсные порошки различной химической природы могут служить хорошими стабилизаторами дисперсных систем. Обычно наиболее распространенными твердыми стабилизаторами являются: глина, уголь, кремнезем, стекло, оксиды и гидроксиды многих металлов. Научные исследования таких дисперсных систем [1-4] в настоящее время обусловлены новыми возможностями их применения: удаление из водной суспензии частиц нанометрических размеров (например, углеродных нанотрубок); применение пен в процессах нефтеотдачи EOR (enhanced oil recovery); пена, стабилизированная SiO₂ и додецилбензолсульфонатом натрия (SDBS) или наночастицами и додецилсульфатом, была исследована в качестве потенциальных жидкостей для гидроразрыва. Пены, стабилизированные микро и наночастицами, также представляют собой перспективные заменители полимеров, которые часто используют для стабилизации дисперсных систем. Одной из причин устойчивости дисперсных систем, содержащих твердую фазу, является снижение межфазной (жидкость-газ) поверхностной энергии в результате выхода гидрофобизованных частиц на границу раздела [3-5]. При этом энергия адгезии наночастиц на границе раздела воздух-жидкость в несколько сотен или тысяч раз больше, чем у типичной молекулы поверхностно-активного вещества. Расположение твердой частицы на границе раздела жидкость-газ зависит от степени заполнения её поверхности гидрофобизаторами и определяется межфазными поверхностными натяжениями: между жидкостью и газом; твердой частицей и жидкостью; твердой частицей и газом. Известно, что степень гидрофильности твердой поверхности часто выражают в терминах краевого угла смачивания (Θ) частицы. В зависимости от величины

указанного параметра возможны различные варианты расположения частицы на межфазной поверхности жидкость-газ, что определяет в дальнейшем устойчивость образующейся дисперсной системы. Разработка условий модификации поверхности твердых частиц: гидрофобизация веществами различной химической природы, термическая обработка поверхности, ультразвуковые воздействия представляет важную научную и технологическую задачу. Отметим, что оптимальные условия для стабилизации частицы на границе раздела фаз (жидкость-газ) все еще не ясны.

Известно, что методы волновых воздействий нашли применение при изготовлении строительных материалов и отражены в работах [6-8]. Было установлено, что электромагнитные колебания, вихревые магнитные поля, ультразвуковые волны различной частоты создают условия для получения структуры строительного материала, которая характеризуется изотропией определенных свойств. Особую роль играет подготовка маточного (затравочного) раствора с использованием ультразвуковой технологии. В работах [7, 8] были проведены исследования по активации воды затворения ультразвуковым методом в докавитационный период, а также получены активированные маточные растворы волновым методом, показавшие хорошие результаты по улучшению физико-механических характеристик материалов на основе цементного вяжущего. Отмечено, что все виды волновых воздействий на раствор затворения приводят к диспергированию частиц дисперсионной среды, в результате структура полученного материала становится однородной, увеличивается прочность на сжатие. В связи с этим перспективным является применение волновых технологий для получения устойчивых дисперсных систем, а в дальнейшем для получения материалов с улучшенными свойствами.

Целью работы является изучение и анализ влияния ультразвуковой обработки суспензий на формирование трехфазных пен и строительных материалов.

Методы исследования

1. *Обработка суспензии ультразвуком*

Суспензия кремнезема (Aerosil-380) была обработана ультразвуковым технологическим аппаратом серии «Волна» (УЗТА – 0,4/22-Ом; вариант исполнения №1): мощность – не более 400 Вт, частота ультразвуковых колебаний – 22 кГц, интенсивность ультразвукового воздействия – не менее 10 Вт/см².

2. *Определение устойчивости пены*

Навеску Aerosil массой 3г добавляли к 150 мл дистиллированной воды для получения суспензии с массовым содержанием твердой фазы 2 %. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуковым технологическим аппаратом (мощность – 30%, длительность – 5 минут). Брли 3 пробы обработанной суспензии по 10 мл и добавляли гидрофобизатор (гексил-1-амин): к первой – 0,06 мл; ко второй – 0,08 мл; к третьей – 1,2 мл. Встряхивали в закрытых пробирках до образования пены. Устойчивость полученной трехфазной пены определяли по изменению высоты столба (H, см) в гравитационном поле.

3. *Седиментационный метод*

По скорости седиментации частиц (V) в гравитационном поле рассчитывают средний радиус агрегатов.

Как отмечалось, твердые частицы различной химической природы (оксиды железа, титана, кремния) активно используются в настоящее время для разработки новых и совершенствования существующих технологических процессов [2, 3, 6, 9]. Известно, что при определенной концентрации поверхностно-активного вещества и степени гидрофобизации микро и наночастицы адсорбируются на границе раздела газ-жидкость, повышая таким образом стабильность дисперсных систем (пен и эмульсий) [3, 4, 9]. Однако агрегирование частиц-стабилизаторов в дисперсной системе или в исходной суспензии может служить причиной понижения устойчивости пены или невозможности ее образования. В частности, наночастицы (Fe₂O₃) в растворах на основе гуара имели тенденцию к агломерации из-за высокой поверхностной энергии этих наночастиц, изменяя при этом устойчивость и свойства дисперсной системы [2]. Влияние природы и концентрации частиц-стабилизаторов на формирование твердых пеноматериалов было отмечено в работе [9]. При этом тонкие слои пены из суспензии Aerosil с массовым содержанием кремнезема 6 % и сульфата алюминия 10% могут формировать на стеклянной пластине твердые структуры (рисунок 1 б, в). Пены, полученные из 1% суспензий Aerosil, подобных структур не формируют (рисунок 1а).

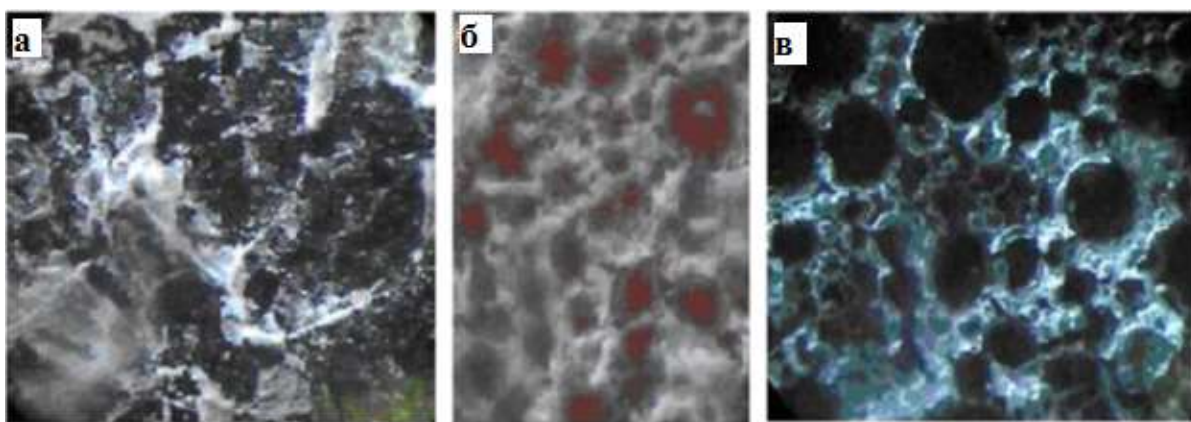


Рисунок 1. Структуры, тонких слоёв пен: а – 1% аэросил, б – 10% $Al_2(SO_4)_3$, в – 6% аэросил

Увеличение концентрации гидрофобизатора (гексил-1-амина) до краевого угла смачивания твердых частиц, равного 50 - 54° формировало устойчивые трехфазные пены, а дальнейшее увеличение его концентрации приводило к агрегации частиц. В этом случае выход и закрепление твердых стабилизаторов на границе раздела фаз становится невозможным.

Нами проведена ультразвуковая обработка исходной водной суспензии Aerosil (таблица 1)

Таблица 1.

Фракционный состав аэросила (R, мкм) до и после ультразвуковой обработки

Исходная суспензия	4мкм и менее	4-8	8-12	12-16	16-20
Aerosil -380	5%	7,5%	3,8	1,3	5
0,33% с обработкой	20%	30%	15,2%	5,2%	20%
Aerosil -380	2,5	3,5	8	3,8	4,3
0,33% без обработки	10%	14%	32%	15,2%	17,2%
Aerosil -380 1% + 8,3 ммоль/л гексиламина	18,8 75,2%	3,8 15,2%	1,3 5,2%	1 2%	1 1%

Как видно из приведенной таблицы, ультразвуковая обработка суспензии Aerosil уменьшала долю частиц радиусом 12-20 мкм и увеличивала их содержание радиусом от 4 до 8 мкм. Добавление к обработанной ультразвуком исходной суспензии 1% Aerosil 8,3 ммоль/л гексил-1-амина не приводило к заметному агрегированию частиц. Как следует из таблицы 1, в суспензии находится 90% частиц радиусом 4-8 мкм.

Влияние воздействия ультразвука на процесс диспергирования частиц цемента было проведено в работе [8]. Для этого суспензию цемента с высотой слоя 10 см обрабатывали ультразвуком и проводили послыное изучение изменения размеров частиц в результате волнового воздействия. В результате анализа получено следующее распределение частиц в слоях (№1-5) по размерам (таблица 2, данные работы [8]).

Таблица 2.

Седиментационные характеристики суспензий цемента, обработанных ультразвуком

Виды воздействия	Радиус частиц, мкм					
	1	2	3	4	5	
Гравитационное поле	R_{cp} , мкм	-	-	25	45	85
	содержание фракции, %	0	0	38,5	28,4	33,1
Ультразвуковое воздействие	R_{cp} , мкм	2,25	7,5	20	40	85
	содержание фракции, %	23,1	4,98	15,9	32,23	23,8

Как видно из приведенной таблицы, под воздействием ультразвуковых колебаний крупные фракции цемента диспергируют на мелкие, появляются новые фракции с размерами 2,25 мкм и 7,5 мкм. Использование обработанных ультразвуком маточных растворов приводило к увеличению относительной прочности полученного строительного материала в 1,5-2 раза.

Как отмечалось, агрегирование частиц в суспензиях кремнезема протекает интенсивно при достижении некоторого максимального краевого угла смачивания, превышение которого более указанных значений было невозможно, а формирующиеся пены теряли устойчивость или не образовывались совсем.

В данной работе в обработанную ультразвуком 2% суспензию Aerosil добавляли гексил-1амин. Установлено повышение краевого угла до 69,4° и ≈ 80° в суспензиях 2% аэросила +25,3 ммоль/л гексиламина и 2% аэросила + 45,5 ммоль/л гексиламина соответственно.

**Устойчивость трехфазных пен, стабилизированных 2% аэросилом,
после обработки суспензий ультразвуком**

Концентрация гексилamina, ммоль/ л	Степень гидрофобизации ммоль/г	Высота слоя, см		
		1-2 мин	3 суток	7 суток
45,5	2,28	5,2	5,2	5,0
60,7	3,04	4	4	3,8
92	4,6	4,1	4,1	3,9

Дальнейшее уменьшение высоты столба не превышало 5% в течение 7 суток.

Таким образом, ультразвуковое воздействие на суспензии различной химической природы: кремнезема и цемента во всех исследованных случаях приводило к изменению распределения частиц по их размерам. Диспергирование частиц кремнезема делало возможным повысить значение краевого угла смачивания кремнезема и получить устойчивые пены. Ультразвуковое воздействие на раствор затворения также приводило к измельчению частиц твердой фазы и возрастанию в 1,5-2 раза прочности полученного цементного камня.

Список литературы

1. Apichay B., [Orathai P.](#), [Suchaya N.](#), Jittipan C. Cutting oil removal by continuous froth flotation with packing media under low interfacial tension conditions // [Separation and Purification Technology](#). – 2013. – V. 107. – N 2. – P. 118-128.
1. 2. [Emrani A. S.](#), Nasr-El-Din H. A. An experimental study of nanoparticle-polymer-stabilized CO₂ foam // [Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects](#). – 2017 – V. 524. – P. 17-27.
3. Kruglyakov P.M., Elaneva S.I., Vilкова N.G., Karakashev S. I. About mechanism of foam stabilization by solid particles // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 165. – N 2. – P. 108-116.
4. Вилкова Н. Г., Еланева С.И. Влияние гидрофобности частиц кремнезема на устойчивость пен и пенных пленок // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2013. – Т. 56. – № 9. – С. 62-66.
5. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – 391 p.
2. 6. Баженов Ю.М. Цементные композиты на основе магнитно- и электрохимически активированной воды затворения: монография // Саранск: Изд-во Мордовского университета, 2011. – С. 126.
3. 7. Фокин Г.А., Вилкова Н.Г., Гуськов А.С. Ультразвук в строительстве / Г.А. Фокин, // Пенза: Изд-во ПГУАС. – 2017. – С. 317.
4. 8. Фокин Г.А., Гуськов А.С. Ускорение реакции твердения вяжущего низкочастотным ультразвуковым полем // *Региональная архитектура и строительство*. – 2013 - №17. – С. 62-66.
9. Мишина С. И. Исследование устойчивости и синерезиса пен, стабилизированных частицами коллоидального кремнезема и гидроксида алюминия: дисс. канд. хим. наук. Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, 2013.