

На правах рукописи

Зиу -

ЗИНОВЬЕВА Екатерина Витальевна

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА
СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКУЮ МОДИФИКАЦИЮ И
СТАБИЛИЗАЦИЮ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ И
СМАЗОЧНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново – 2017

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»

Научный руководитель Заслуженный деятель науки РФ,
Лауреат премии Правительства РФ в области
науки и техники,
академик РААСН,
доктор технических наук, профессор,
Федосов Сергей Викторович

Официальные оппоненты **Уваров Валерий Анатольевич**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шухова»,
заведующий кафедрой «Теплогазоснабжение и
вентиляция»

Емельянов Денис Владимирович
кандидат технических наук,
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им.
Н.П. Огарева», доцент кафедры «Строительные
материалы и технологии»

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет», г. Тамбов

Защита состоится «16» марта 2017 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.355.01 при ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет», по адресу: 153037, г. Иваново, ул. 8 Марта, д. 20, ауд. Г-204.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Ивановского государственного политехнического университета, г. Иваново, ул. 8 Марта, д. 20, <http://ivgpu.com/>

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент



Н.В. Заянчукская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время сохраняется устойчивая тенденция увеличения объемов строительства, что влечет за собой рост потребностей в широком ассортименте различных видов современных, качественных и экологически безопасных строительных материалов. В большинстве случаев при производстве таких материалов применяются различные процессы смешивания водных композиций. Смешивание водных гомогенных или гетерогенных сред, различающихся по физико-химическим свойствам, является важной стадией многих технологических процессов, как в строительном производстве, так и в химической, пищевой, фармакологической промышленности. При этом преследуется цель создания таких структурно-физических свойств смешанных композиций, которые обеспечивают улучшение технологии получения из них изделий с заданными потребительскими свойствами.

Во многих технологических процессах строительного производства используются водные суспензии и эмульсии, примером которых могут служить как обычные строительные растворы, так и растворы специального назначения (гидроизоляционные, теплоизоляционные, применяемые в производстве железобетонных конструкций, инъекционные, отделочные...), а так же битумные эмульсии, эмульсионные смазки и т.д.

Однако их созданию обычно препятствуют явления, вызывающие коалесценцию, которая приводит к расслоению композиции. Следствие этих явлений - потеря агрегативной устойчивости приготовленных композиций, на которые при длительном хранении дополнительное негативное воздействие нередко оказывают микроорганизмы.

С целью улучшения агрегативной устойчивости, как правило, в состав исходной смеси вводятся поверхностно-активные вещества (ПАВ) и ингибиторы биохимических процессов. При этом использование в качестве ингибиторов и ПАВ, сложных по строению химических соединений повышает себестоимость изделий, и часто приводит к тому, что улучшение агрегативной устойчивости происходит за счет снижения отдельных потребительских свойств получаемых из композиций изделий. Кроме того, агрегативная устойчивость водных строительных композиций и возможность их длительного хранения существенно зависят от дисперсности компонентов.

Следовательно, в настоящее время актуальной задачей исследования является создание стабильных, агрегативно-устойчивых дисперсных водных строительных композиций (эмульсий и суспензий), не использующих ПАВ и ингибиторы. Поэтому исключительный интерес представляет разработка способов и методов получения таких композиций наиболее эффективными и экономичными способами.

Хорошими возможностями влияния на структурно-физические характеристики и повышение агрегативной устойчивости водных систем обладает процесс смешивания в режиме механоактивации, так как при этом создаются

Научный консультант - советник РААСН, д.т.н., профессор М.В. Акулова

условия не только для достижения требуемых значений дисперсности, а и для изменения морфологии твердых, жидких и биологически активных компонентов композиций.

Работа выполнялась в рамках реализации проектной части государственного задания РФ в сфере научной деятельности, контракт № 11.1798.2014/К по теме: «Разработка научно-технических основ технологии наноструктурной модификации полимерно-неорганических композиционных материалов для легкой промышленности и строительной индустрии», в соответствии с базовой тематикой НИР ИВГПУ.

Степень разработанности темы исследования. Теоретической основой для проведения исследования стали работы: Е.Г. Авакумова, Л.Н. Брагинского, Э.А. Васильцова, В.Т. Ерофеева, Н.Г. Зацепиной, В.В. Кафарова, К. Крокстона, Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшица, Л. Прандтля, Э.Н. Ремсдена, Ф. Стренка, В.А. Уварова, Ф. Холланда, Ф. Чапмана, Н.М. Эмануэля. Анализ агрегативной устойчивости неорганических и полимерно-неорганических жидких композиций проводился с использованием подходов разработанных школами лауреатов Нобелевской премии И. Пригожина и П. Де Жена. Информационная база – научные труды, материалы научно-технических конференций, статьи в научных сборниках и периодических изданиях по исследуемой проблеме.

В проведенных ранее исследованиях показаны ограниченные возможности теоретического изучения проблем агрегативной устойчивости многокомпонентных жидких композиций, а практические работы по их стабилизации, как правило, основываются на трудоемких экспериментальных процедурах подбора состава композиций и ПАВ. Исследований по влиянию механоактивации воды, как одного из наиболее устойчивых химических соединений, на модификацию структурно-физических свойств и агрегативную стабилизацию многокомпонентных композиций ранее не проводилось.

Цель и задачи исследования. *Цель работы* - на основе изучения закономерностей процессов перемешивания роторными мешалками выявить возможности модификации структурно-физических состояний исходных компонентов водных систем, исследовать влияние механоактивационных явлений на устойчивость структур гомогенных и гетерогенных композиций и разработать методы стабилизации агрегативно-неустойчивых дисперсных водных композиций.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие *задачи*:

- Провести анализ результатов существующих теоретических и экспериментальных исследований влияния конструктивных и режимных параметров перемешивающих устройств существующих типов мешалок на особенности смешивания в жидких средах;
- Разработать конструкцию насадки для перемешивающего устройства роторного типа, обеспечивающую широкие возможности модификации структурно-физических свойств исходных гомогенных и гетерогенных компонентов водных композиций;
- Экспериментально исследовать влияние конструктивных и режимных параметров разных насадок на агрегативную устойчивость гомогенных и гетерогенных водных композиций и разработать методы стабилизации водных суспензий и смазочных эмульсий.

Научная новизна исследования:

- Показана ключевая роль ионов гидроксония и гидроксид-ионов в процессах диспергирования компонентов водных композиций, создающих необходимые предпосылки агрегативной устойчивости, и впервые при диспергировании насадкой конфузور-диффузор получена модификация исходной ленточной структуры парафина в пористый парафин;
- Изучены закономерности образования водных ассоциатов иона гидроксония H_3O^+ и гидроксид-иона OH^- в процессе механоактивации воды насадками роторной мешалки и теоретически обоснована их устойчивость при длительном хранении. Обнаружены два характерных режима образования ионов гидроксония H_3O^+ и гидроксид-ионов OH^- , отличающихся скоростями роста концентрации ионов в зависимости от скорости вращения насадок. Исследован механизм образования этих режимов и получены соотношения для значений концентраций ионов в каждом из характерных режимов. Показано, что насадка конфузор-диффузор генерирует значительно большее количество ионов гидроксония H_3O^+ и гидроксид-ионов OH^- по сравнению с другими насадками;
- Путем механоактивации без использования ПАВ получены агрегативно-устойчивые водные суспензии и эмульсии, а также доказана эффективность насадки конфузор-диффузор в процессах предотвращения биохимической неустойчивости;
- Введено понятие эффективной частоты активации и предложено использовать значение рН дистиллированной воды при этой частоте вращения ротора как стандартный показатель в тестовых испытаниях по оценке активационной эффективности насадок мешалок роторного типа.

Теоретическая и практическая значимость работы.

- В результате анализа типовой классификации агрегативной устойчивости водных композиций показано, что она представляет собой разные агрегативные состояния для неактивированных композиций. Предложена дополнительная классификация механоактивированных структур водных дисперсионных сред и дисперсных фаз, устойчивость которых зависит от концентрации ионов гидроксония и гидроксид-ионов;
- Разработаны научно-технические подходы к модификации структурно-физических свойств и стабилизации агрегативно-неустойчивых водных композиций насадкой конфузор-диффузор без использования ПАВ и ингибиторов биохимических процессов путем механоактивационного разрыва внутримолекулярных связей устойчивых молекул воды и межмолекулярных и внутримолекулярных связей дисперсных компонентов;
- Предложена новая конструкция насадки: конфузор-диффузор для перемешивающего устройства роторного типа, создающая метастабильные кавитационные состояния дисперсионной среды и получающая за счет них дополнительные механоактивационные воздействия на компоненты композиций, которые обеспечивают преимущества этой насадки по сравнению с другими насадками. Подана заявка на патент на изобретение;
- В сравнительных испытаниях насадки конфузор-диффузор с насадками других конструкций показаны преимущества создания интенсивных метастабильных кавитационных состояний дисперсионной среды в процессах

диспергирования компонентов и генерирования ионов неорганических и радикалов органических соединений. Созданы научные заделы и предпосылки для проектирования опытно-промышленного оборудования;

- Получены количественные характеристики генерирования ионов гидроксония и гидроксид-ионов, и показана их ключевая роль в ион-ионных и ион-радикальных взаимодействиях по причине больших значений электростатических потенциалов, в конкурентных процессах модификации структур водных дисперсных композиций и повышении их агрегативной устойчивости;

- Разработана методика оценки механоактивационной эффективности насадок роторных мешалок и сформулированы технические требования по созданию промышленного специализированного научно-исследовательского оборудования;

- Получены 2 заключения о возможности использования разработанной насадки конфузор-диффузор в технологических процессах стройиндустрии. Разработки апробированы на предприятиях Ивановской области: ЗАО «Железобетон» и ООО «Кварц-Строй».

Методология и методы исследования включали: изучение и аналитическое обобщение известных научно-технических результатов по рассматриваемой теме, разработку и конструирование насадки для роторной мешалки с использованием ЭВМ, экспериментальные исследования с применением современных инструментальных методов измерений, а также обработку экспериментальных данных с использованием ЭВМ.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты экспериментальных исследований насадки типа конфузор-диффузор в процессах модификации структурно-физических состояний исходных водных систем и стабилизации агрегативно-неустойчивых водных цементных суспензий для монолитного бетонирования и смазочных эмульсий, применяемых в производстве железобетонных конструкций для отделения опалубки;

- Закономерности образования водных ассоциатов и теоретическое обоснование их устойчивости при длительном хранении;

- Механизмы механоактивации при получении агрегативно-устойчивых водных суспензий и смазочных эмульсий при применении насадки конфузор-диффузор;

- Методика оценки механоактивационной эффективности насадок роторного типа;

- Новая конструкция перемешивающего устройства роторного типа с насадками конфузор-диффузор для активации водных гомогенных и гетерогенных композиций.

Степень достоверности и апробация результатов исследования.

Достоверность результатов исследований обеспечена согласованностью с фундаментальными физическими и химическими теориями, использованием стандартных методов математического анализа и аттестованной измерительной аппаратурой.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и вузовских конференциях: Информационная среда вуза: Материалы XIII, XIV, XV, XVI, Межунар. н.-т.

конф. ИГАСУ. - Иваново, 2006-2010 г.г., Пятая научная конференция аспирантов и соискателей ИГАСУ.- Иваново, 2007, Ученые записки инж.-строит. факультета. ИГАСУ, 2011, Круглый стол, посвященный науч. шк. Акад. РААСН, д-ра техн. наук, проф. С.В.Федосова, Иваново, 2013, Информационная среда вуза: Материалы XX Междунар. н.-т. конф. ИВГПУ, Иваново, 2013, XVIII международный научно-практический форум «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015)» - Иваново: ИВГПУ, 2015, Межвузовская научно-техническая конференция аспирантов и студентов с международным участием «ПОИСК-2015» – Иваново: ИВГПУ, 2015.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс подготовки магистров по направлению 08.04.01 «Строительство», магистерская программа «Технология строительных материалов, изделий и конструкций».

Основные положения диссертации опубликованы в журналах, рецензируемых ВАК министерства образования и науки РФ: «Вестник МГСУ» №2 2012; «Приволжский научный журнал» №4 2013; «Известия высших учебных заведений, Технология текстильной промышленности» №6 2014; «Вестник гражданских инженеров» №3 2015; «Известия высших учебных заведений, Технология текстильной промышленности» №1 2016.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 печатных работы из них 5 статей в изданиях, рекомендованных в перечне ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка используемой литературы, приложений. Диссертация содержит 166 страниц машинописного текста, 55 рисунков, 6 таблиц, список литературы, включающий 149 наименований и 4 приложения.

Содержание диссертации соответствует п. 1. Разработка научных и методологических основ проектирования и создания новых машин, агрегатов и процессов; механизации производства в соответствии с современными требованиями внутреннего и внешнего рынка, технологии, качества, надежности, долговечности, промышленной и экологической безопасности, **п. 5.** Разработка научных и методологических основ повышения производительности машин, агрегатов и процессов и оценки их экономической эффективности и ресурса, **п. 6.** Исследование технологических процессов, динамики машин, агрегатов, узлов и их взаимодействия с окружающей средой **паспорта специальности 05.02.13 - Машины, агрегаты и процессы (строительство).**

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования. Указаны объекты исследований и рассмотрены основные подходы достижения поставленных целей. Отмечена научная новизна и практическая полезность реализации результатов работы. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературных источников отечественных и зарубежных авторов, представляющих современное состояние проблемы воздействия на водные системы перемешивающими устройствами разного типа в

технологических процессах. Анализ выполнен в рамках следующей классификации процессов: перемешивание с целью интенсификации и смешивание для изготовления композиций с требуемыми свойствами, в том числе и в режимах механоактивации, а также рассмотрены реализующие эти процессы аппараты и устройства. В заключение главы приведены детализированные задачи исследования.

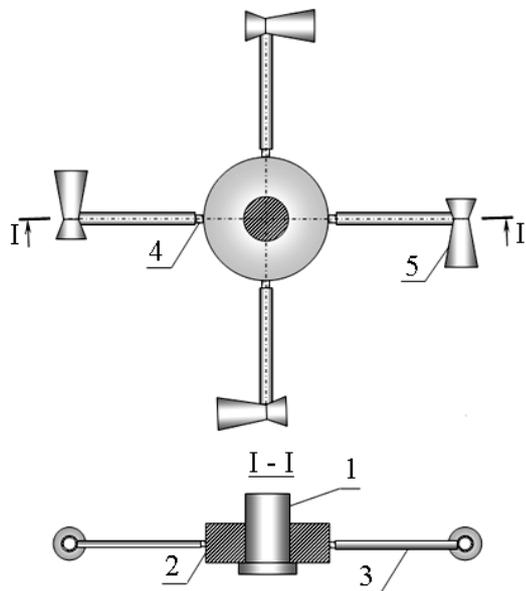


Рис. 1 Смешивающее устройство типа конфузор-диффузор: 1 - вал; 2 - ротор; 3 - лопасть; 4 - спица; 5 - конфузор-диффузор

Во второй главе рассмотрены характерные особенности конструкции разработанной насадки конфузор-диффузор, предлагаемой для смешивания композиций в режиме механоактивации и относящейся к типу устройств с центральным вращающимся валом. Конструкция устройства типа четыре конфузор-диффузора показана на рис.1.

Описаны особенности гидродинамического воздействия насадки конфузор-диффузор на перемешиваемую композицию.

Установлено, что в первом приближении для расчета скорости взаимодействия потоков на выходе из диффузора справедливо эмпирическое соотношение:

$$V = k\pi d_M n \frac{d_1^2}{d_2^2}, \quad (1)$$

где d_M – диаметр мешалки, м; n – число оборотов ротора, об/с; d_1, d_2 – соответственно наружные диаметры конфузора и диффузора, м; k – безразмерный коэффициент, учитывающий расстояние от центра оси конфузор-диффузора до оси вращения ротора:

$$k = \left(1 - \frac{r_M - r}{r_M}\right) * k_3, \quad (2)$$

где r_M - радиус мешалки, м; r - текущий радиус, м; k_3 - безразмерный коэффициент взаимодействия потоков, определяемый экспериментально.

При соударении двух потоков композиции со скоростью V происходит диспергирование компонентов, находящихся в водной среде.

Проведен анализ подходов к расчету гидродинамических и механоактивационных явлений в дисперсных композициях, в результате которого показано, что корректное описание этих явлений возможно в рамках кинетической теории микроскопических статистических систем. Однако для конденсированных сред, к которым относятся дисперсные водные композиции, на настоящем этапе развития эти теории не имеют надежной предсказательной точности.

В третьей главе описаны методы и средства экспериментальных исследований процесса перемешивания. Экспериментальные исследования перемешивающей и механоактивационной эффективности насадки конфузор-

диффузор в сравнительных испытаниях с насадками иных типов были проведены на изготовленной для этой цели экспериментальной установке. К измеряемым параметрам относились величины мощности, потребляемой электродвигателем мешалки, частоты вращения вала электродвигателя, высоты воронки в сосуде, а также показатели температуры и рН обрабатываемых композиций.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований, полученные при испытании перемешивающих устройств.

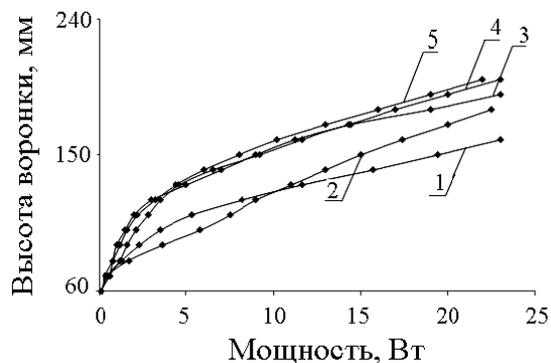


Рис. 2а. Зависимость высоты воронки от потребляемой мощности для разных типов насадок роторной мешалки в сосуде диаметром $D = 150$ мм: 1-диск; 2- пропеллер; 3- трубки переменного сечения; 4 – два конфузора; 5- два конфузор-диффузора

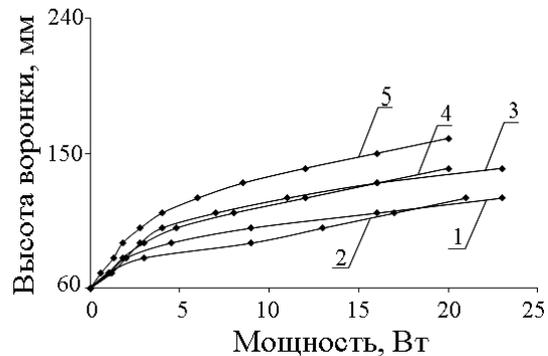


Рис. 2б. Зависимость высоты воронки от потребляемой мощности для разных типов насадок роторной мешалки в сосуде диаметром $D = 245$ мм: 1-диск; 2- пропеллер; 3- трубки переменного сечения; 4 – два конфузора; 5- два конфузор-диффузора

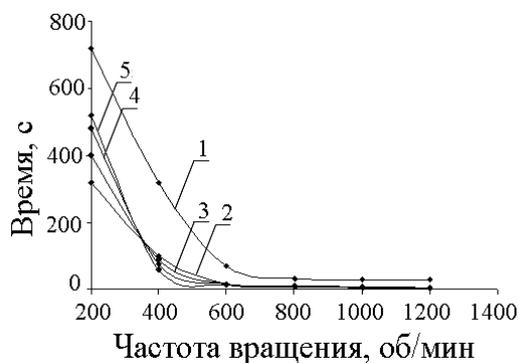


Рис. 2в. Зависимость времени получения 0,5% раствора NaCl от частоты вращения в сосуде диаметром $D = 150$ мм: 1- диск; 2- пропеллер; 3- трубки переменного сечения; 4 – два конфузора; 5- два конфузор-диффузора

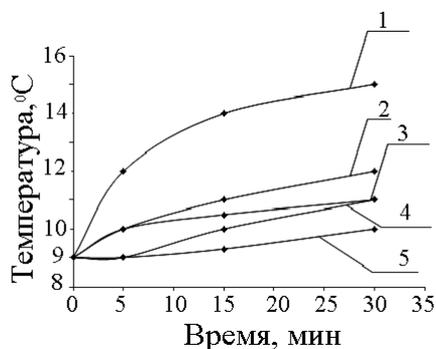


Рис. 2г. Зависимость изменения температуры воды от времени перемешивания при вращении насадок с частотой вращения 800 об/мин: 1- два конфузор-диффузора; 2- две трубки переменного сечения; 3- два конфузора; 4- пропеллер; 5- диск

Оценка интенсивности перемешивания показывает преимущество насадки конфузор-диффузор по сравнению с другими насадками в экспериментах по:

- высоте воронки от потребляемой мощности, рис. 2а, 2б, т.к. данная насадка затрачивает меньшую мощность для получения необходимых гидродинамических

условий перемешивания, кроме того высота воронки косвенно определяет характер и величину турбулентных пульсаций;

- скорости растворения относительно легко растворимых кристаллов NaCl от частоты вращения насадок, рис. 2в, и трудно растворимых кристаллов KMnO₄, рис. 3.

Изменения температуры воды от частоты вращения показывают, что насадка конфузор-диффузор создает дополнительный вклад в процесс перемешивания за счет возникающих кавитационных явлений, рис. 2г.

Наиболее информативна оценка эффективности воздействия на перемешиваемую композицию по структуре и степени окраски слабо растворимых в дистиллированной воде кристаллов KMnO₄, представленная на рис. 3, которая показывает, что гидродинамические воздействия, создаваемые насадкой конфузор-диффузор, позволяют получить наиболее интенсивно окрашенные и структурно-однородные водные растворы.

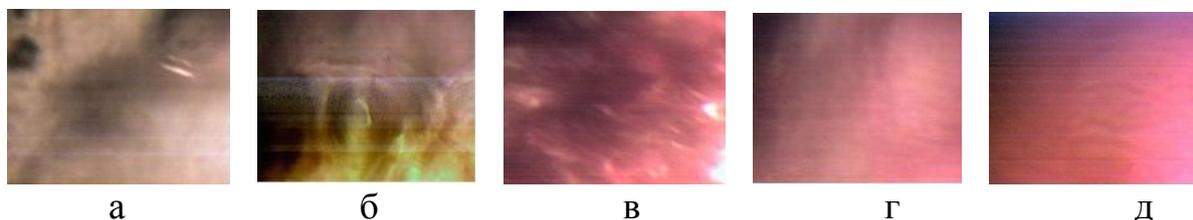


Рис. 3. Микрофотографии структур раствора KMnO₄ в воде после 100 с перемешивания с частотой 600 об/мин насадками: а – диск; б – пропеллер; в – две трубки переменного сечения; г – два конфузора; д – два конфузор – диффузора

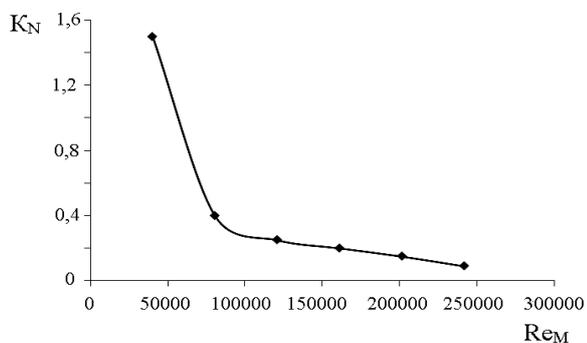


Рис. 4. Зависимость коэффициента мощности от числа Рейнольдса

Экспериментальные исследования по определению мощности, затрачиваемой на перемешивание, показали, что при увеличении частоты вращения увеличивается значение числа Рейнольдса и насадка в основном работает в турбулентном режиме, начиная с 200 об/мин. Кроме того, при увеличении скорости вращения (рис. 4) коэффициент мощности значительно снижается, это показывает, что насадку конфузор-диффузор эффективнее использовать при скоростях вращения более 5 м/с.

Получены зависимости коэффициента мощности от числа Рейнольдса для двух режимов течения жидкости:

$$K_N = -2,73 \cdot 10^{-5} * Re_M + 2,599, \quad 40000 \leq Re_M \leq 80000 \quad (3)$$

$$K_N = 7 \cdot 10^6 * Re_M^{-1,453}, \quad Re_M > 80000 \quad (4)$$

В пятой главе рассмотрены:

Классификация водных структур. Проведен анализ типовых классификаций дисперсных систем по агрегатному состоянию, внутримолекулярных взаимодействий в компонентах и межмолекулярных взаимодействий между компонентами водных композиций. Предложена дополнительная классификация структурного состояния механоактивируемых водных систем с учетом важной роли водородной связи и ослабляющего воздействия воды на межмолекулярные связи в компонентах дисперсной фазы.

Механоактивация воды. При активации дистиллированной воды насадками разных конструкций после определенного времени перемешивания с фиксированной частотой вращения ротора образуются разные предельные значений рН, свидетельствующие об образовании ионов. Показано, что существуют два режима механоактивации дистиллированной воды, и при этом механизм генерирования ионов может протекать в одну или две стадии с образованием гидроксид-иона OH^- и иона гидроксония H_3O^+ . Важно отметить, что ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксид-ионы OH^- индуцируют сильные электрические поля и по этой причине при образовании мгновенно сольватируются (гидратируются) и существуют в виде ассоциатов с несколькими оболочками полярных молекул воды.

Введено понятие эффективной частоты активации ω_3 , для фиксированных размеров перемешивающих устройств и показано, что при частотах вращения ротора превышающих ω_3 для всех типов насадок роторной мешалки, но в разной мере, характерно значительное увеличение обратной экзотермической реакции.

Для количественной оценки стационарного числа ионов генерированных в результате процессов активации при частоте вращения ротора $200 < \omega < \omega_3$, об/мин для насадок разного типа получено следующее соотношение:

$$N_H = 2N_A \exp(-2,3 (6,6 - K_{HA} \omega)), \quad (5)$$

а стационарное число ионов при увеличении скорости вращения ротора свыше ω_3 можно записать в следующем виде:

$$N_B = 2N_A \exp(-2,3 (6,6 - (K_{HA} - K_{BA}) \omega_3 - K_{BA} \omega)), \quad (6)$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, моль⁻¹ – число Авогадро, а численный множитель 2 в соотношениях (5) и (6) учитывает парность образующихся ионов гидроксония и гидроксид-ионов, а коэффициенты эффективности низкоскоростной K_{HA} и высокоскоростной K_{BA} активации отличаются по значениям для разных конструкций насадок.

Количество ионов, образовавшихся в результате механоактивации для двух скоростей вращения ротора, представлены в таблице 1, из данных которой следует, что насадка типа конфузур-диффузор генерирует в разы большее количество ионов.

Таблица 1

Количество ионов в низкоскоростном и высокоскоростном режиме активации

Тип роторной насадки	N_H (ионов/литр) при $\omega = 400$ об/мин	N_B (ионов/литр) при $\omega = 1200$ об/мин
конфузор-диффузор	$95,64 \cdot 10^{17}$	$178,86 \cdot 10^{17}$
конфузор	$36,03 \cdot 10^{17}$	$101,81 \cdot 10^{17}$
пропеллер	$19,08 \cdot 10^{17}$	$56,33 \cdot 10^{17}$

Устойчивость ионов воды. Рассмотрены термодинамические факторы, сопутствующие процессу активации воды. Получено соотношение для изменения энтропии подсистемы, включающей аддитивные составляющие изменений энтропии ионного ассоциата $\delta S_{A,i}$ и молекул окружающей его воды $\delta S_{B,i}$:

$$\delta S_{B,i} + \delta S_{A,i} = |\delta Q_{A,i}| \cdot \left(\frac{1}{T_{B,i}} - \frac{1}{T_{A,i}} \right) > 0, \quad i = 1, 2, 3 \dots, \quad (7)$$

где $|\delta Q_{A,i}|$ - модуль значения теплового потока, а $T_{A,i}$ и $T_{B,i}$ - соответственно температуры ионных ассоциатов и окружающей воды. Общая энтропия системы (7), состоящей из множества таких, возможно дисперсных по размерам подсистем, в соответствии со вторым законом термодинамики возрастает, что является фундаментальной причиной устойчивости ионных ассоциатов.

Диспергирование. Показаны преимущества водного диспергирования с использованием насадки конфузор-диффузор на примере трудной задачи модификации первичной ленточной структуры парафина, представленные на рис.5.

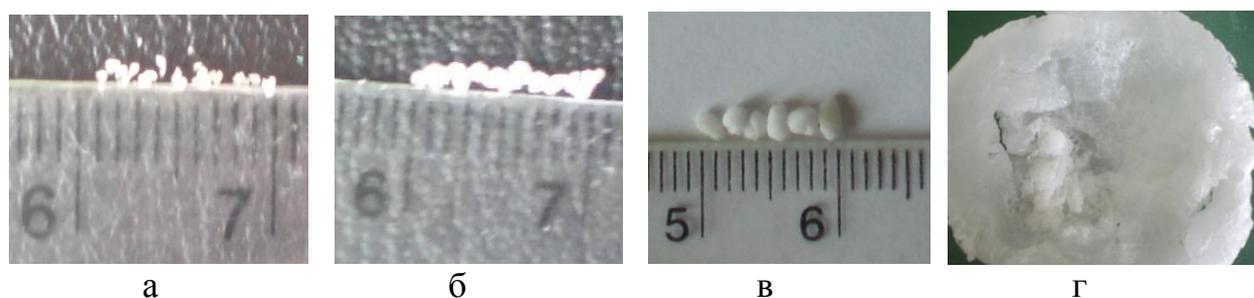


Рис. 5. Гранулы парафина, полученные при частоте вращения ротора 1000 об/мин насадками: а – два конфузор - диффузора; б – два конфузора; в – диск и пропеллер; г - пористый парафин удалось получить только насадкой конфузор-диффузор при 1400 об/мин.

На рис.6 показаны результаты диспергирования при разных частотах вращения ротора насадками четырех типов, из которых обращает на себя внимание 75 % выход гранул, полученный насадкой типа конфузор-диффузор.

В результате механоактивационных явлений происходит разрыв химических связей в молекулах парафина, и образуются радикалы. Радикалы взаимодействуют с ионными ассоциатами воды, в результате чего блокируются

процессы объединения разорванных фрагментов молекул парафина и образуются не слипающиеся друг с другом гранулы парафина в воде.

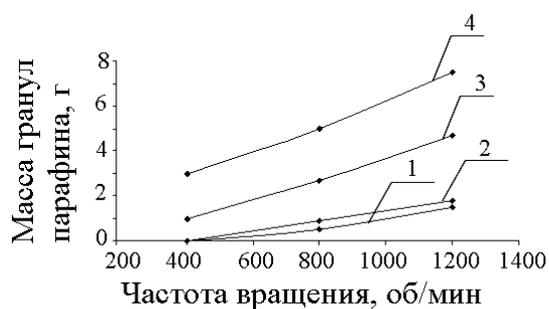


Рис. 6. Зависимость выхода гранул парафина от частоты вращения ротора с насадками: 1- диск; 2- пропеллер; 3- два конфузур; 4- два конфузур-диффузора

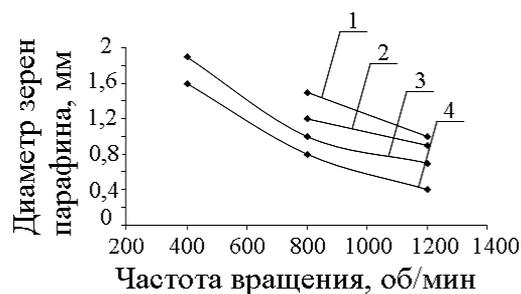


Рис. 7. Зависимость размеров гранул парафина от частоты вращения ротора с насадками: 1- диск; 2- пропеллер; 3- два конфузур; 4- два конфузур-диффузора

Однако только насадка типа конфузур-диффузор при частоте вращения ротора выше 1300 об/мин приводит к образованию нового по морфологии состояния парафина: пористого парафина рис.5 (г).

Установлено, что соотношение концентрации образовавшихся ионов гидроксония и гидроксид-ионов и поверхности дисперсных частиц ответственно за получение более мелкодисперсных гранул парафина (рис.7) и пористого парафина, полученного насадкой конфузур-диффузор. А также показана роль увеличения характерного времени импульсного кавитационного воздействия, как причины более высокой эффективности конфузур-диффузора по сравнению с насадкой типа конфузур.

Эмульсии. Для количественной оценки процесса расслаивания в системе вода - растительное масло был рассмотрен коэффициент устойчивости эмульсии, который определялся как отношение объемного содержания не расслоившейся эмульсии после отстаивания $V_{п.о.}$ к общему содержанию эмульсии до начала отстаивания $V_{д.о.}$: $K = V_{п.о.} / V_{д.о.}$

Характерные особенности изменения коэффициента устойчивости K , показанные на рис. 8.

Особенности изменения коэффициента устойчивости K зависят от соотношения концентраций ионов воды и мелкодисперсных эмульсионных частиц масла, на которые в свою очередь влияет соотношение долей масла и воды в композиции.

В данных экспериментах эмульгатор отсутствует, а его роль выполняют ассоциаты ионов гидроксония и гидроксид-ионов, образовавшиеся в композиции из молекул воды в результате механохимических явлений в процессе смешивания и адсорбированные на поверхности частиц масла.

Как видно из графиков рис. 8 эффективность в получении агрегативно-устойчивой композиции насадкой с четырьмя конфузур-диффузорами по сравнению с дисковой насадкой в 14 раз выше, а по сравнению с пропеллерной насадкой выше в 3,5 раза.

Исследованиями биоустойчивости активированных технологических жидкостей для обработки металлов и строительных эмульсий установлено, что

высокоскоростной обработкой насадками конфузор и конфузор-диффузор можно в 1,5-2,5 раза повысить микробиологическую устойчивость эмульсий.

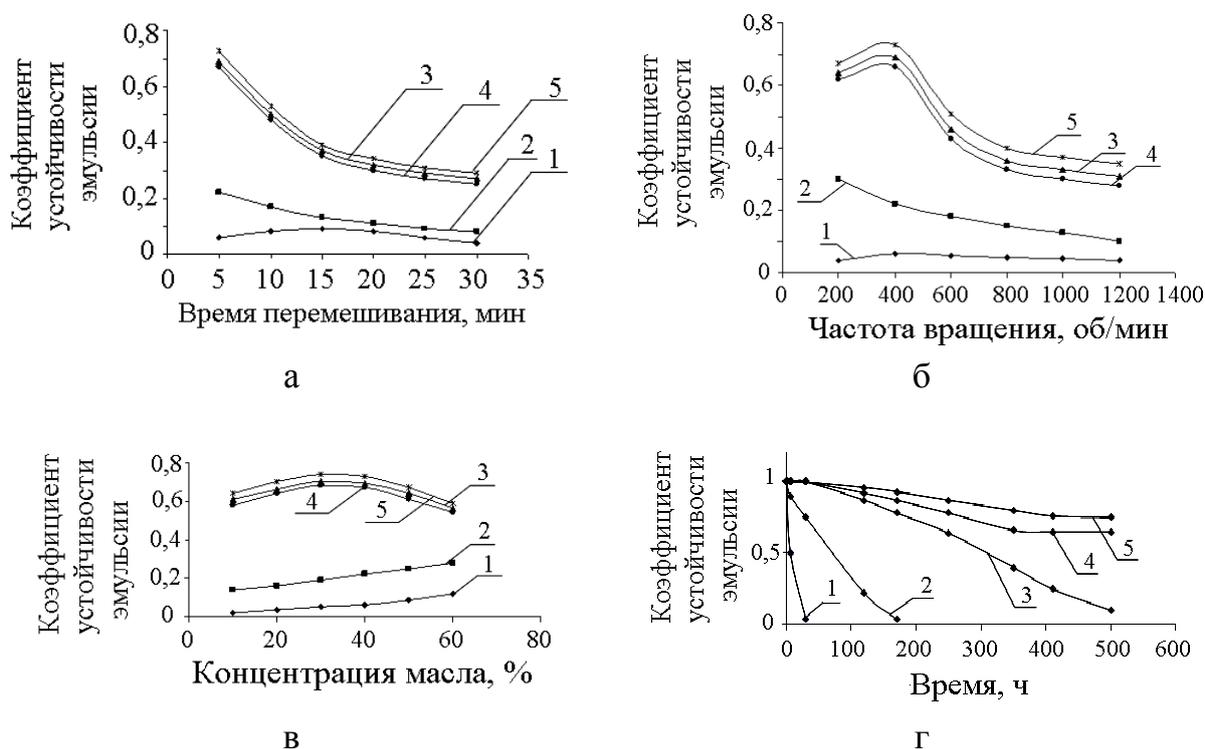


Рис. 8. Зависимость коэффициента устойчивости эмульсии вода-масло от:
а - времени перемешивания (частота вращения 400 об/мин);
б - частоты вращения ротора (время перемешивания 5 мин);
в - концентрации масла (перемешивание в течение 5 мин, частота вращения 400 об/мин);
для насадок: 1 – диск; 2 – пропеллер; 3 – два конфузор – диффузора; 4 – два конфузора; 5 – четыре конфузор – диффузора;
г - времени (перемешивание в течение 5 мин, частота вращения 400 об/мин)
для насадок: 1 – диск; 2 – пропеллер; 3 – два конфузора; 4 – два конфузор-диффузора; 5 – четыре конфузор – диффузора

Реодинамика цементных смесей. При монолитном бетонировании для улучшения текучести водных цементных смесей в качестве активных модификаторов их реодинамических свойств используют пластифицирующие химические добавки. По сути, ионы воды в условиях интенсивного перемешивания могут успешно заменять эти пластификаторы. На рис. 9 показаны структуры образцов цементного теста, полученных в режиме механоактивации с использованием разных насадок.

Анализ вида неоднородностей образцов теста, полученных при обработке тремя типами насадок роторной мешалки, представленных на рис. 9 при увеличении микроскопа 100 крат, показывает, что в результате смешивания образуются частицы с размерами порядка $2 \cdot 10^{-2}$ мм, стремящиеся соединиться во флоккулы. Это явление наиболее ярко выражено в образцах цементного теста, обработанного насадками типа конфузор и пропеллер, что отрицательно сказывается на подвижности смеси.

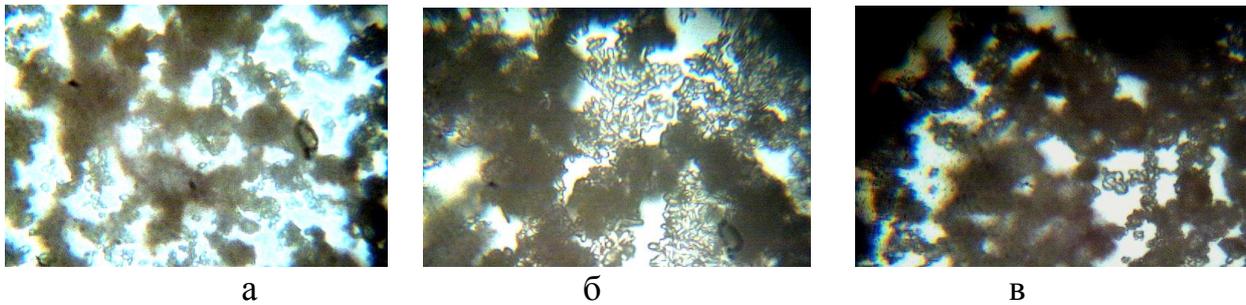


Рис.9. Электронные микрофотографии структуры цементного теста, полученные при активации цементного теста различными насадками: а – два конфузور-диффузора; б – два конфузора; в – пропеллер (число оборотов - 1000 об/мин, время перемешивания - 1 мин, увеличение 100 крат)

Важным характерным отличием образца смеси, полученного с использованием насадки типа конфузор-диффузор, является то, что соотношение размеров цементных зерен в этом случае имеет меньшую полидисперсность, и наблюдаются равномерные водные промежутки между зернами. Это объясняется тем, что при использовании насадки конфузор – диффузор образуется больше ионов гидроксония и гидроксид-ионов, при активном участии которых формируется более равномерное распределение цементной и водной фракции. Образцы суспензий, полученные другими насадками, имеют микроструктуры характеризующиеся наличием значительно большей связности более крупных фрагментов цементной фазы, что будет вызывать затруднения процесса течения этих суспензий.

Анализ структур показывает, что турбулентная активация с использованием насадки конфузор-диффузор позволяет получить наиболее структурно-однородную и подвижную смесь с равномерным распределением воды и флоккул цементного теста.

Оценка механоактивационной эффективности насадок. При разработке насадок, работающих в режиме механоактивации, необходимо иметь методику оценки механоактивационной эффективности. Результаты исследований показывают, что простой в реализации и точной оценкой механоактивационной эффективности могут служить значения рН при эффективной частоте активации воды ω_3 , определяющие для каждого типа насадки рационально затраченную энергию на разрушение внутримолекулярных связей молекул воды.

В шестой главе рассмотрены перспективы использования насадки конфузор-диффузор в различных отраслях не строительного профиля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ методов получения стабильных, агрегативно-устойчивых дисперсных водных эмульсий и суспензий для строительной индустрии показал, что наиболее эффективными и экономичными способами являются процессы перемешивания в режиме механоактивации. Проведенные исследования влияния процессов перемешивания на структурно-физические модификации и стабилизацию агрегативно-неустойчивых дисперсных водных строительных композиций показывают преимущественное использование в их производстве роторных мешалок с различными видами насадок.

2. Предварительные исследования по влиянию конструктивных и режимных параметров роторных насадок на агрегативную устойчивость гомогенных и гетерогенных водных композиций показали, что наиболее высокие показатели устойчивости эмульсий обеспечивает мешалка с 4 конфузур-диффузорами при времени перемешивания 4,5-5,5 минут.

3. Исследовано влияние процессов перемешивания водных композиций роторной мешалкой с различными насадками на физический и химический механизмы стабилизации агрегативного состояния системы. Показано, что при разных скоростях вращения мешалки наблюдаются два режима образования ионов гидроксония и гидроксид-ионов, различающихся диапазоном изменения частоты вращения. Показано, что насадка конфузур-диффузур генерирует при низкоскоростном (до 450 об/мин) режиме в 2,7-5 раз, а при высокоскоростном (более 450 об/мин) в 1,8-3,2 раза большее количество ионов, по сравнению с насадками других конструкций.

4. Предложена конструкция насадки типа конфузур-диффузур для роторной мешалки, предназначенная для высокоинтенсивных процессов смешивания. Показано, что при вращении данной насадки за счет образования высокой турбулентности протекают процессы диспергирования и механоактивации, обеспечивающие увеличение стабилизации агрегативно-неустойчивых дисперсных водных строительных композиций до 30 раз по сравнению с другими насадками. Найдено, что разработанная конструкция насадки конфузур-диффузур позволяет получить стабильные строительные эмульсии типа «вода-масло» без использования поверхностно-активных веществ с размером масляных капель 0,1-0,3 мм. Подана заявка на патент на изобретение.

5. Исследование влияния разного типа насадок роторной мешалки на образование дисперсий в смеси вода - парафин, показало, что разработанная насадка конфузур-диффузур позволяет получить гранулы размером до 0,4 мм, что невозможно при использовании других насадок.

Исследованы процессы стабилизации агрегативно-неустойчивых дисперсных водных строительных композиций во времени. Установлено, что в течение 500 часов хранения стабильность дисперсий в пересчете на ионные ассоциаты снизилась не более чем на 15 %, что соответствует коэффициенту устойчивости эмульсии 0,72. В дальнейшем стабильность дисперсий не изменяется.

Изучена возможность использования насадки для перемешивания цементных растворов. Найдено, что при перемешивании цементного теста с В/Ц = 0,5 получается более равномерное распределение цементных зерен по сравнению с другими типами насадок, определены размеры полученных цементных флоккул порядка $2 \cdot 10^{-2}$ мм.

6. Проведена оценка перспектив использования насадки конфузур-диффузур для роторной мешалки в различных областях промышленности. Так показано, что микробиологическая устойчивость технологических жидкостей для механообработки металлов при активации их насадкой конфузур-диффузур в течение 5 минут при вращении ротора со скоростью 400 об/мин повышается в 2,5 раза.

7. Разработки апробированы на предприятиях Ивановской области (имеются заключения предприятий: ЗАО «Железобетон» и ООО «Кварц-Строй»).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, рекомендуемых ВАК РФ:

1. Гуюмджян, П.П. Взаимодействие механоактивированной воды с цементным вяжущим / П.П. Гуюмджян, Т.Г. Ветренко, Н.М. Ладаев, **Е.В. Зиновьева** // Вестник МГСУ.- 2012. - №2. С. 117 – 120.
2. Федосов, С.В. Влияние различных типов перемешивающих устройств на дисперсионный состав и свойства эмульсий /С.В.Федосов, М.В.Акулова, **Е.В.Зиновьева** // Приволжский научный журнал. - 2013. - №4. С.79-84.
3. Федосов, С.В. Влияние механоактивации на структурную модификацию полимерно-неорганических водных композиций /С.В.Федосов, М.В.Акулова, **Е.В.Зиновьева** // Известия высших учебных заведений, Технология текстильной промышленности. - 2014 - №6(354). С. 130-133.
4. **Зиновьева, Е.В.** Влияние механоактивации на структурные свойства перемешиваемого цементного теста / Зиновьева Е.В., Федосов С.В., Акулова М.В // Вестник гражданских инженеров. – 2015. - №3(50)июнь. -С.159-162.
5. Федосов, С.В. Особенности механической активации дистиллированной воды различными насадками роторной мешалки /С.В.Федосов, М.В.Акулова, **Е.В.Зиновьева** // Известия высших учебных заведений, Технология текстильной промышленности 2016, №1(361). –С. 153-157.

и в прочих изданиях:

6. Кожевников, С.О. Комбинированная установка для диспергирования и перемешивания жидких сред / С.О. Кожевников, П.П. Гуюмджян, М.В. Лосева, **Е.В. Зиновьева** // Информационная среда вуза: Материалы XIII Междунар. н.-т. конф. ИГАСУ – Иваново, 2006. – С.498 – 501.
7. Лосева, М.В. Пути повышения долговечности технологических жидкостей / М.В. Лосева, П.П. Гуюмджян, **Е.В. Зиновьева** // Информационная среда вуза: Материалы XIII Междунар. н.-т. конф. ИГАСУ – Иваново, 2006. – С.504 – 507.
8. **Зиновьева, Е.В.** Изменение рН активированной воды с течением времени / Е.В.Зиновьева // Пятая научная конференция аспирантов и соискателей; Материалы конф. ИГАСУ. – Иваново, 2007. – С.13-14.
9. Гуюмджян П.П. Об изменении рН воды во времени / П.П. Гуюмджян, **Е.В. Зиновьева**, Ж.А. Хусанова // Информационная среда вуза: Материалы XIV Междунар. н.-т. конф. ИГАСУ – Иваново, 2007. – С.605 – 607.
- 10.Гуюмджян, П.П. Сравнительный анализ изменения кислотности воды при активации ее мешалками разных типов / П.П. Гуюмджян, **Е.В. Зиновьева**, Ж.А. Хусанова // Информационная среда вуза: Материалы XIV Междунар. н.-т. конф. ИГАСУ – Иваново, 2007. – С.608 – 610.
- 11.Гуюмджян, П.П. Влияние кратности обработки воды на изменение ее кислотности / П.П. Гуюмджян, **Е.В. Зиновьева** // Информационная среда вуза: Материалы XV Междунар. н.-т. конф. ИГАСУ – Иваново, 2008. – С.876 – 879.
- 12.Гуюмджян, П.П. Влияние интенсивности перемешивания на изменения кислотности солевых растворов / П.П. Гуюмджян, **Е.В. Зиновьева** // Ученые

- записки инж.-строит. факультета. ИГАСУ. – Иваново, 2008. – Вып.4. – С.89 – 92.
- 13.Роменская, И.Т. Магнитная обработка воды (Краткий обзор) / И.Т. Роменская, **Е.В. Зиновьева** // Ученые записки инж.-строит. факультета. ИГАСУ. – Иваново, 2008. – Вып.4. – С.92 – 95.
 - 14.Гуюмджян, П.П. Физико-механические особенности обработки воды / П.П. Гуюмджян, И.Т. Роменская, **Е.В. Зиновьева** // Ученые записки инж.-строит факуль-та. ИГАСУ. - Иваново, 2008. - Вып.4. - С.92 – 95.
 - 15.Гуюмджян, П.П. Накопление и диссипация энергии при механической обработке дисперсных систем / П.П. Гуюмджян, **Е.В. Зиновьева** // Информационная среда вуза: Материалы XVI Междунар. н.-т. конф. ИГАСУ – Иваново, 2009. – С.470-472.
 - 16.Гуюмджян, П.П. Интенсификация процесса диспергирования парафина при перемешивании / П.П. Гуюмджян, **Е.В. Зиновьева** // Информационная среда вуза: Материалы XVII Междунар. н.-т. конф. ИГАСУ – Иваново, 2010. – С.589 – 592.
 - 17.Кожевников, С.О. Изменение давления и скорости при движении жидкости через трубку переменного сечения / Кожевников С.О., **Е.В. Зиновьева** // Ученые записки инж.-строит. факультета. ИГАСУ. – Иваново, 2010. – Вып.5. – С.70 – 73.
 - 18.**Зиновьева, Е.В.** Интенсификация процесса приготовления эмульсий / Е.В. Зиновьева, Гуюмджян П.П. // Ученые записки инж.- строит. факультета. ИГАСУ. – Иваново, 2011. – Вып.5. – С.61 – 64.
 - 19.**Зиновьева, Е.В.** Особенности механоактивационных процессов в дистиллированной воде /Е.В.Зиновьева//Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий: сб. науч. тр. по материалам круглого стола, посвященного науч. шк. Акад. РААСН, д-ра техн. наук, проф. С.В.Федосова /Иван. гос. политехн. ун-т.- Иваново: ПресСто, 2013.- С.128-131.
 - 20.Федосов, С.В. Использование перемешивания для повышения микробиологической устойчивости эмульсий / С.В.Федосов, М.В.Акулова, **Е.В.Зиновьева** // Информационная среда вуза: Материалы XX Междунар. н.-т. конф. ИВГПУ – Иваново, 2013. – С. 784-786.
 21. **Зиновьева, Е.В.** Термодинамические особенности устойчивости ионных структур в механоактивированной воде / Е.В. Зиновьева// Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015):сборник материалов XVIII международного научно-практического форума (26-29 мая 2015 года).- Иваново: ИВГПУ, 2015.- С.279-282.
 22. **Зиновьева, Е.В.** Структурно-физические модификации в процессе диспергирования парафина в водной среде / Е.В.Зиновьева, С.В. Федосов, М.В. Акулова// Молодые ученые-развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК - 2015): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. Ч.2 – Иваново: Иванов. гос. политехн. ун-т. 2015.- С.249-251.