

УДК 666.3/.7

ПЕПТИЗАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОКЕРАМИКИ

Дмитриев К.С.

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», Санкт-Петербург, e-mail: dm-konstantin@mail.ru

Работа представляет собой исследование свойств пептизирующих добавок на реологические показатели глиняных шликеров. За основу был принят трехфакторный эксперимент с изменением значения каждого фактора на двух уровнях. Исследование позволило рассчитать уравнения регрессии для заданных показателей (относительной вязкости шликера, периода коагуляции, прочности на сжатие, средней плотности и воздушной усадки) пенокерамического сырья и выявить закономерности модели поведения процессов пептизации глинистых шликеров на прочностные свойства высушенных пенокерамических образцов. Предложена теоретическая модель механизма взаимодействия глинистых минералов с электролитами. В результате экспериментов получены новые результаты апробации пенокерамической технологии с учетом влияния пептизирующих добавок на конечные свойства изделий. Установлено положительное влияние электролитов на создание пористой структуры повышенной прочности, позволяющей получить готовые изделия с более высоким коэффициентом конструктивного качества.

Ключевые слова: коагуляция, шликер, пенообразователь, глина

OF SHRINKAGE DURING DRYING OF CERAMIC FOAM PRODUCTS

Dmitriev K.S.

Saint-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Saint-Petersburg, e-mail: dm-konstantin@mail.ru

The work is a study of the properties of peptizing additives on rheological properties of clay slurries. The basis was selected three-factor experiment with changing the values of each factor at two levels. The study made it possible to calculate the regression equation for the given parameters (the relative viscosity of the slurry, the period of coagulation, compressive strength, medium density and air shrinkage) ceramic foam raw and to identify patterns of behaviours of the processes of peptization clay slurries on strength properties of the dried ceramic foam samples. The proposed theoretical model of the mechanism of interaction of clay minerals with electrolytes. In the experiments provided new results from testing of ceramic foam technology with the influence of peptizing additives on the final properties of products. The positive influence of electrolytes on the creation of a porous structure with increased strength, which allows to obtain finished products with a higher coefficient of structural quality.

Keywords: coagulation, slurry, foaming agent, clay

Керамические кирпичи и камни как основные стеновые материалы используются повсеместно в частном и многоэтажном строительстве. Обожжённые изделия из глины обладают долговечностью, огнестойкостью, экологичностью, архитектурной выразительностью и необходимыми физико-механическими показателями, уступая по уровню комфорта жилья только стене из деревянного бруса [1].

Технология изготовления плотных и облегченных керамических изделий известна давно, но для обеспечения современных теплофизических показателей зданий необходимо использовать эффективные утеплители. Самыми популярными среди них являются два представителя – минеральная вата и пенополистирол. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Но в качестве утепления стен зданий предпочтительно используется минеральная вата. Так как этот материал нельзя подвергать

прямым атмосферным воздействиям, строителям приходится использовать различные отделочные системы фасадов, применение которых ведет к неминуемому усложнению строительного производства, по сравнению со стеной, выполненной только из керамического кирпича или камня.

Для обеспечения однородности показателей тепло- и массопереноса стены оптимально возводить ее из родственных строительных материалов, т.е. в дополнение к плотному керамическому кирпичу использовать высокопористую керамику [3].

Анализ литературных и исследовательских данных показывает перспективы создания пористой структуры керамического черепка методом введения в шликер пены, основываясь на современных достижениях производства пенобетона и керамической отрасли.

Целью работы является определение зависимости значения вязкости глиняной

суспензии на прочностные показатели пенокерамического сырца. Поставленная цель достигается решением следующих задач:

- анализ особенностей процессов пептизации глиняных суспензий;
- установление взаимосвязи степени пептизации на показатели прочности на сжатие пенокерамических сырцов.

Выбор и характеристики исходных сырьевых материалов

Основные требования к глинистому сырью для получения бездефектных пенокерамических изделий: легкоплавкость и высокая способность к коагуляции [2]. С учетом этих факторов для исследования были отобраны 2 вида глинистого сырья, а именно: глина боровичско-любыйтинская (Новгородская область) и кембрийская глина (Ленинградская область).

Химический состав используемых глин приведен в табл. 1.

ности глиняного агрегата, наружные слои которого отделяются от его поверхности из-за напряжения скалывания. При этом обнажаются новые поверхности для дальнейшего взаимодействия с водой. Чем интенсивнее механическое воздействие на систему «глина – вода», тем интенсивнее происходит размокание. Подогретая вода затворения также ускоряет этот процесс, проникая на большую глубину глиняной частицы [4].

Интенсивность размокания имеет решающее значение для создания однородных глиняных суспензий. Особенно большое значение в системе «глина – вода» оказывает присутствие пептизирующих (разжижающих) добавок-электролитов, выполняющих две основные функции: ускорение распада глинистых агрегатов на элементарные частицы и получение шликера требуемой текучести при минимальном водоглиняном отношении [5].

Таблица 1

Химический состав глинистого сырья

№ п/п	Наименование глины	Содержание оксидов, %						п.п.п
		SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	
1	Боровичско-любыйтинская	55,34	17,70	7,29	4,53	2,42	4,32	7,99
2	Кембрийская	61,10	17,92	6,30	1,15	3,64	5,36	4,53

При изготовлении пенокерамических изделий применялись следующие добавки к основному глинистому сырью:

- натриевое жидкое стекло (электролит);
- «ПБ-2012» (синергетическая смесь анионоактивных ПАВ);
- бой керамического кирпича с максимальным размером зерна 0,125 мм (наполнитель).

Особенности пептизации глинистых суспензий

На первом этапе распада глинистой частицы происходит ее набухание, при котором молекулы воды расклинивают первичные глинистые агрегаты. По мере увеличения толщины водной оболочки межмолекулярные силы сцепления уменьшаются, ослабляя связи между отдельными зернами частицы. Далее внешние оболочки глиняных частиц удерживаются не за счет межмолекулярного притяжения, а силами капиллярного давления. При полном заполнении пор водой прекращается действие сил капиллярного давления, и зерна вблизи друг друга начинают свободно перемещаться в воде – этап полного размокания глины. Процесс размокания берет начало с поверх-

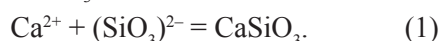
Схематичное приближение механизма взаимодействия глинистых минералов с электролитами можно представить следующим образом. Глинистая частица имеет отрицательный заряд, который компенсирован катионами, присутствующими как в воде, так и в глинистой породе. Адсорбированные катионы, находясь на поверхности глинистого зерна, образуют внешнюю оболочку двойного электрического слоя. Также катионы располагаются и на некотором удалении от поверхности, создавая диффузный слой, состоящий из комплекса сорбированных катионов. Последние окружены связанной водной оболочкой в отличие от оболочки катионов у поверхности глинистого зерна, которая образует прочно связанную практически неподвижную воду.

Наиболее распространенные катионы, составляющие сорбированный комплекс в глинах – Ca²⁺, которые связывают отдельные зерна в слипшиеся (агрегированные) глинистые частицы.

При введении в глинистую суспензию натриевого жидкого стекла (Na₂SiO₃) происходит диссоциация его молекулы на Na⁺, Na⁺ и (SiO₃)²⁻. Катион Na⁺ начинает вытеснять катионы Ca²⁺ из сорбированного

комплекса, замещая в основном катионы диффузного слоя и в малой степени катионы Ca^{2+} поверхностного слоя. В глинистом зерне возникает избыточный отрицательный заряд при каждом замещении двухвалентного Ca^{2+} одновалентным Na^+ . Если такое замещение произошло на границе раздела двух слипшихся глинистых зерен, то они отталкиваются друг от друга из-за возникших одноименных некомпенсированных зарядов. Таким образом, происходит процесс разъединения глинистой частицы на отдельные элементарные зерна под воздействием на нее пептизирующих электролитов [4].

Свободный Ca^{2+} перемещается за пределы диффузного слоя и взаимодействует с анионом $(\text{SiO}_3)^{2-}$ по реакции (1):



Кремнекислый кальций нерастворим в воде и освобождает гидратную оболочку связанной воды Ca^{2+} , выпадая в осадок. Такое увеличение свободной воды за счет уменьшения связанной разжижает глинистую суспензию и при заданном водоглиняном отношении она обладает большей текучестью.

Стоит отметить, что процесс пептизации с увеличением содержания электролита продолжается до определенного момента. Два катиона Na^+ замещают соответственно два катиона Ca^{2+} , один из которых выпадает в осадок, а второй остается в суспензии, создавая вокруг себя новую гидратную оболочку из свободной воды. По мере увеличения свободных Ca^{2+} количество свободной воды будет уменьшаться, приводя к увеличению вязкости суспензии. Кроме того, при высоких концентрациях электролитов уменьшается гидратная оболочка связанной воды, и глинистые частицы начинают коагулировать, сковывая в межзерновых пустотах свободную воду. Вода более не может разжижать суспензию, глинистые агрегаты укрупняются и уменьшают текучесть. В итоге при малых концентрациях электролита доминируют факторы увеличения свободной воды в глинистой суспензии, а при высоких – связанной и защемленной в пустотах коагулированных частиц.

Моделирование составов пенокерамических масс

Для подбора состава пенокерамических смесей используется трехфакторный эксперимент с изменением значения каждого фактора на двух уровнях. Эксперимент позволяет построить уравнения регрессии для

заданных показателей пенокерамического сырца: относительной вязкости шликера (η), периода коагуляции ($\Delta t_{\text{коаг}}$), прочности на сжатие ($R_{\text{сж}}$), средней плотности ($\rho_{\text{ср}}$) и воздушной усадки ($Y_{\text{в}}$) высушенных пенокерамических образцов.

Через 4 часа после формирования образцы-балочки ($40 \times 40 \times 160$ мм) освобождаются от стенок формы, предварительно выдерживаются при комнатной температуре 24 часа и затем подвергаются тепловой обработке в сушильном шкафу с постепенным поднятием температуры до 80°C . Шаг определения периода коагуляции составляет 5 минут. Верхнее значение показателя вязкости глиняного шликера составляет 3,35, нижнее – 1,15. Данный диапазон позволяет получить пенокерамическую массу требуемого качества. Контрольные составы без применения электролитов имеют значения вязкости 3,12 и 3,17 на основе боровичско-любытинской и кембрийской глин соответственно (при В/Г равном 0,85).

Значения факторов варьирования и экспериментальные составы смесей представлены в табл. 2 и 3 соответственно. Содержание наполнителя и электролита представлено в процентах от массы глинистой породы.

Таблица 2

Значения факторов варьирования

№ п/п	Наименование фактора	Уровень фактора	
		1	2
1	Водоглиняное отношение (В/Г)	0,70	0,85
2	Содержание электролита, %	2,5	4,0
3	Содержание наполнителя, %	15	25

Таблица 3

Составы пенокерамических смесей

Номер состава	Содержание компонента		
	В/Г	Электролит (Э), %	Наполнитель (Н), %
1	0,7	2,5	15
2	0,85	2,5	15
3	0,7	4,0	15
4	0,85	4,0	15
5	0,7	2,5	30
6	0,85	2,5	30
7	0,7	4,0	30
8	0,85	4,0	30

Результаты исследования по получению пенокерамических сырцов различных составов на основе боровичско-любытинской и кембрийской глин сведены в табл. 4 и 5 соответственно.

Таблица 4

Физико-механические показатели пенокерамических составов на основе боровичско-любытинской глины

Номер состава	Физико-механические показатели				
	η	$\Delta t_{\text{коаг}}$, мин	$R_{\text{сж}}$, МПа	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$Y_{\text{в}}$, %
1	1,96	150	2,71	500	11,9
2	1,70	235	2,15	483	13,6
3	1,78	135	2,98	513	11,6
4	1,18	205	2,28	494	13,3
5	2,25	135	3,28	512	9,8
6	1,93	190	2,71	495	12,0
7	2,18	105	3,42	521	9,6
8	1,53	170	2,59	507	11,8

Полученные физико-механические показатели пенокерамических составов на основе Боровичско-любытинской глины выражаются в соответствующих уравнениях регрессии (2)–(6).

$$\eta = 1,81 - 0,23 \cdot B/\Gamma - 0,15 \cdot \Xi + 0,16 \cdot H - 0,08 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi; \quad (2)$$

$$\Delta t_{\text{коаг}} = 165,6 + 34,4 \cdot B/\Gamma - 11,9 \cdot \Xi - 15,6 \cdot H - 0,6 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi - 4,4 \cdot B/\Gamma \cdot H - 0,6 \cdot \Xi \cdot H + 3,1 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi \cdot H; \quad (3)$$

$$R_{\text{сж}} = 2,76 - 0,33 \cdot B/\Gamma + 0,24 \cdot H; \quad (4)$$

$$\rho_{\text{ср}} = 503,1 - 8,4 \cdot B/\Gamma + 5,6 \cdot \Xi + 5,6 \cdot H + 0,1 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi + 4,4 \cdot B/\Gamma \cdot H - 0,4 \cdot \Xi \cdot H + 0,6 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi \cdot H; \quad (5)$$

$$Y_{\text{в}} = 11,7 + B/\Gamma - 0,1 \cdot \Xi - 0,9 \cdot H + 0,1 \cdot B/\Gamma \cdot H. \quad (6)$$

Таблица 5

Физико-механические показатели пенокерамических составов на основе кембрийской глины

Номер состава	Физико-механические показатели				
	η	$\Delta t_{\text{коаг}}$, мин	$R_{\text{сж}}$, МПа	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$Y_{\text{в}}$, %
1	2,08	140	2,84	508	12,1
2	1,83	220	2,21	489	13,6
3	1,90	125	2,75	505	11,8
4	1,31	190	2,16	490	13,1
5	2,39	115	3,41	501	9,9
6	2,05	175	2,86	506	12,2
7	2,30	85	3,37	515	9,7
8	1,64	150	2,71	498	12,0

Полученные физико-механические показатели пенокерамических составов на основе кембрийской глины имеют уравнения регрессии (7)–(11).

$$\eta = 1,94 - 0,23 \cdot B/\Gamma - 0,15 \cdot \Xi + 0,16 \cdot H - 0,08 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi; \quad (7)$$

$$\Delta t_{\text{коаг}} = 150 + 33,75 \cdot B/\Gamma - 12,5 \cdot \Xi - 18,75 \cdot H - 1,25 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi - 2,5 \cdot B/\Gamma \cdot H - 1,25 \cdot \Xi \cdot H + 2,5 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi \cdot H; \quad (8)$$

$$R_{\text{сж}} = 2,79 - 0,3 \cdot B/\Gamma + 0,3 \cdot H; \quad (9)$$

$$\rho_{\text{ср}} = 501,5 - 5,75 \cdot B/\Gamma + 0,5 \cdot \Xi + 3,5 \cdot H - 2,25 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi + 2,75 \cdot B/\Gamma \cdot H - \Xi \cdot H - 3,25 \cdot B/\Gamma \cdot \Xi \cdot H; \quad (10)$$

$$Y_{\text{в}} = 11,8 + 0,93 \cdot B/\Gamma - 0,15 \cdot \Xi - 0,85 \cdot H + 0,23 \cdot B/\Gamma \cdot H. \quad (11)$$

Применение добавок электролитов значительно понижает вязкость глиняного шликера (до 1,31), позволяя улучшить процесс поризации массы. Ячеистая структура характеризуется большей равномерностью распределения пор по объему пенокерамического сырца, уменьшая воздушную усадку, что позволяет получать изделия с высокими коэффициентами конструктивного качества. Дальнейшее повышение содержания электролита не отражается на физико-механических показателях пенокерамических сырцов, за исключением значений периода коагуляции в сторону уменьшения.

Заключение

На основе проведенных исследований по определению закономерностей степени пептизации глинистых шликеров на прочностные свойства высушенных образцов получены линейные математические модели процесса с использованием регрессионных закономерностей.

Вышеизложенные результаты подтверждают теоретические обоснования и справедливы для двух типов исследуемых глин. Кембрийская глина содержит большее количество СаО, чем Боровичско-любытинская. Данное обстоятельство отражает ускоренный процесс коагуляции пенокерамической массы по сравнению с составами на основе Боровичско-любытинской глины.

Очевидно, что комплексные исследования по получению высокопористой пенокерамики позволят наиболее полно описать процессы оптимизации составов глиняных шликеров с целью получения наилучших эксплуатационных показателей готовых изделий.

Список литературы

1. Завадский В.Ф., Путро Н.Б., Максимова Ю.С. Поризованная строительная керамика // Строительные материалы. – 2004. – № 2. – С. 50–51.

2. Крелевецкий Д.В. Пенокерамические стеновые и теплоизоляционные изделия на основе легкоплавких глин: дис. канд. тех., наук. – М., 2005. – С. 39–40.

3. Кукса П.Б., Акберов А.А. Высокопористые керамические изделия, полученные нетрадиционным способом // Строительные материалы. – 2004. – № 2. – С. 34–35.

4. Роговой М.И. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики: учебник // Репринтное воспроизведение издания 1974 г. – М.: ЭКОЛИТ, 2011. – 320 с.

5. Хузагарипов А.Г., Габидуллин М.Г. Регулирование структуры сырца при производстве пенокерамики комплексными стабилизаторами // Академические чтения РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения». – Пенза–Казань. 2006. – С. 436–437.

References

1. Zavadskij V.F., Putro N.B., Maksimova Ju.S. Porizovannaja stroitel'naja keramika. Stroitelnye materialy. 2004. no. 2, pp. 50–51.

2. Kroleveckij D.V. Penokeramicheskie stenovye i teploizoljacionnye izdelija na osnove legkoplavkih glin: dis. kand. teh., nauk. M., 2005. pp. 39–40.

3. Kuksa P.B., Akberov A.A. Vysokoporistye keramicheskie izdelija, poluchennye netradicionnym sposobom. Stroitelnye materialy. 2004 no. 2, pp. 34–35.

4. Rogovoj M.I. Tehnologija iskusstvennyh poristyh zapolnitelej i keramiki: uchebnik. Reprintnoe vosproizvedenie izdaniya. 1974. M.: JeKOLIT, 2011. 320 p.

5. Huzagaripov A.G., Gabidullin M.G. Regulirovanie struktury syrca pri proizvodstve penokeramiki kompleksnymi stabilizatorami. Akademicheskie chtenija RAASN «Dostizhenija, problemy i napravlenija razvitija teorii i praktiki stroitel'nogo materialovedenija». Penza–Kazan. 2006. pp. 436–437.

Рецензенты:

Пухаренко Ю.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии строительных материалов и метрологии, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», г. Санкт-Петербург;

Харитонов А.М., д.т.н., профессор, доцент кафедры технологии строительных материалов и метрологии, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», г. Санкт-Петербург.