

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ ИОНОГЕННЫХ ДОБАВОК

В. В. Шаталова, А. Е. Турченко

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет*

Исследовано влияние ионогенных полимерных добавок на сорбционные свойства глинистого сырья, используемого для производства керамических изделий. Определены концентрации добавок, обеспечивающие максимальную сорбцию влаги глинистыми дисперсиями, что позволяет формировать сырец керамических изделий наиболее плотной структуры.

## ВВЕДЕНИЕ

В технологии керамических материалов на стадии подготовки и формования изделий определяющим является сорбционное взаимодействие сырьевых компонентов с водой или водными растворами. В зависимости от вида изделий сырьевой состав может быть представлен следующими видами глинистых минералов: каолинит, монтмориллонит или гидрослюда.

Сорбционная активность глинистых материалов прежде всего определяется строением структурных пакетов глин, их пористостью, удельной поверхностью [1]. Так, структура каолинита может быть представлена в виде двух слоев — кислородного тетраэдрического с катионом кремния в центре и кислородно-гидроксильного октаэдрического с катионом алюминия в центре. Оба слоя образуют пакет, в котором гидроксильные группы размещены с одной стороны. Два пакета примыкают друг к другу слоями из атомов кислорода и гидроксильных групп за счет образования водородных связей [2]. Поэтому каолин почти не набухает и обладает малой адсорбционной способностью.

В основе монтмориллонитовых глин лежит трехслойный пакет, состоящий из двух наружных кремнекислородных тетраэдрических слоев и одного промежуточного алюмокислородно-гидроксильного октаэдрического слоя. Пакеты примыкают друг к другу атомами кислорода, эта связь очень слабая и легко нарушается при внедрении в межслоевое пространство молекул воды. Поэтому монтмориллонитовые глины отличаются большой адсорбционной способностью и сильно набухают.

Гидрослюда занимает промежуточное положение между каолинитом и монтмориллонитом по сорбционной способности [2].

Таким образом, сорбционная способность формовочной массы для производства керамических

изделий будет определяться присутствием определенного вида глин. Наиболее часто в технологии производства строительной керамики используют гидрослюда, а также каолины — отличающиеся небольшой степенью набухания.

В производстве строительной керамики широкое распространение получили технологические линии полусухого прессования, формования из масс с влажностью 6—8% и с использованием относительно высокого давления. Формовочные свойства данных масс определяются толщиной водных прослоек между частицами твердой фазы.

Молекулы воды, ориентированные вокруг заряженных глинистых частиц, образуют пленку адсорбционно-связанной воды, которая по структуре и вязкости отличается от свободной. Кислородные атомы глин обуславливают поверхностную ориентацию гидроксильными группами молекул воды, в результате возникают водородные связи и на поверхности глинистых частиц образуются граничные фазы из ориентированных молекул воды, которые могут состоять из 6 или 8 мономолекулярных слоев влаги. Максимальная пластичность глинистой формовочной массы достигается при наиболее плотной ее структуре и при толщине гидратированных слоев, при которой, с одной стороны, обеспечивается достаточная прочность сцепления частиц, а с другой — возможен сдвиг частиц относительно друг друга.

Одним из термодинамических параметров, характеризующих адсорбционные свойства адсорбента, является его теплота смачивания [3]:

$$\Delta H_{\text{см}} = S_{\text{уд}} \cdot (E_1 - E_2), \quad (1)$$

где  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность адсорбента;  $E_1$  — полная поверхностная энергия на границе раздела фаз адсорбент — воздух;  $E_2$  — полная поверхностная энергия на границе раздела фаз адсорбент — жидкость.

Определение теплоты смачивания глин приобрело значение классических характеристик.

## Сорбционные характеристики глин

Вид испытуемого материала	Теплота смачивания, Дж/г	Количество адсорбционно-связанной воды А, % по массе	Эффективная удельная поверхность, $m^2/g$
Каолин – вода	5,71	2,08	49,2
Бентонит – вода	36,6	13,25	315,5
Латнинская глина	22,8	8,95	196,5
Пресс-порошок – вода	19,9	7,20	172,2

Количество теплоты, выделяющейся при адсорбции, определяется калориметрическим методом. По теплоте смачивания можно наиболее полно оценить величину эффективной удельной поверхности и количество воды, перешедшей из свободного состояния в связанное. При этом образуются полимолекулярные слои связанной воды. Однако, по мнению многих ученых [3], образование только мономолекулярного слоя сопровождается большим выделением теплоты. Поэтому в калориметрических исследованиях тепловой эффект смачивания рассчитывается по первому наибольшему скачку температур, так как в дальнейшем она изменяется незначительно.

В то же время по показателю теплоты смачивания можно оценить количество адсорбционно-связанной влаги согласно формуле (2) и величину эффективной удельной поверхности, которую занимает адсорбционный слой влаги, включая трещины и капилляры, по формуле (3).

$$A = (\Delta H_{\text{см}} \cdot \rho \cdot h / q) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{см}}$  — теплота смачивания 1 г глины, Дж/г;  $\rho$  — плотность адсорбционной воды, равная  $(1,2—1,3) \cdot 10^6$  г/м<sup>3</sup>;  $q$  — теплота смачивания 1 м<sup>2</sup> поверхности глины, независимо от дисперсности порошка, равная 0,116 Дж/м<sup>2</sup>;  $h$  — толщина слоя воды, в среднем —  $2,7 \cdot 10^{-10}$  м.

$$S_{\text{уд (эффект)}} = \Delta H_{\text{см}} / q, \text{ м}^2/\text{г} \quad (3)$$

При адсорбции жидкостей, имеющих различную свободную поверхностную энергию ( $\sigma$ ), из чисто термодинамических соображений можно считать, что чем выше поверхностное натяжение среды (воды), тем меньше она будет способна к адсорбции по сравнению со средой (вода + ПАВ), поверхностное натяжение которой меньше.

Одним из наиболее распространенных методов регулирования гидрофильности дисперсных систем является использование растворов полимерных ионогенных добавок, которые оказывают существенное влияние на изменение формовочных свойств

глин. Процесс адсорбции идет в сторону уменьшения свободной энергии поверхности, и поверхностный слой твердой фазы заполняется жидкостью, обладающей наименьшим значением свободной поверхностной энергии. В результате величина эффективной удельной поверхности, которую занимает адсорбционный слой влаги, возрастает.

Таким образом, добавки значительно увеличивают количество связанной воды, что приводит к повышению сорбционной способности глин.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе использован калориметрический метод определения теплоты смачивания глин, наиболее часто применяемых в качестве исходного сырья в технологии строительной керамики, среди которых: каолин глуховецкого месторождения, бентонит воробьевского месторождения, каолино-монтмориллонитовая глина латнинского месторождения, пресс-порошок, используемый для производства облицовочной плитки на Воронежском керамическом заводе. На основе полученных данных по теплотам смачивания были рассчитаны количество адсорбционно-связанной воды по формуле (2) и эффективная удельная поверхность исследуемых глин по формуле (3). Результаты определения сорбционных характеристик различных видов глинистого сырья представлены в таблице 1.

Расчет показал, что величина эффективной удельной поверхности каолина имеет минимальное значение, бентонита — максимальное, а каолино-монтмориллонитовая глина занимает промежуточное значение, что соответствует представлениям об их структуре.

Ориентационное взаимодействие проявляется у молекул, обладающих собственным электрическим моментом диполя, к которым в первую очередь относятся молекулы воды.

Энергия ориентационного взаимодействия для H<sub>2</sub>O равна 36,6 кДж / моль [4] и рассчитывается по формуле (4):

$$E_{\text{ориент.}} = -2\mu^2/3k \cdot T \cdot r^2, \quad (4)$$

где  $\mu$  — момент диполя;  $k$  — постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/кг;  $T$  — абсолютная температура, К;  $r$  — расстояние между центрами диполей.

Опираясь на величину эффективной удельной поверхности каолина (см. таблицу 1), приводим расчет количества мономолекулярных слоев воды в адсорбционном слое влаги:

$$E_{\text{ориент.}} \text{ на одну молекулу } H_2O: \\ 36,6 \cdot 10^3 \text{ Дж} / 6,02 \cdot 10^{-23} = 6,03 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

$$\text{Число частиц на } 1 \text{ м}^2 \text{ поверхности:} \\ 0,116 \text{ Дж/м}^2 / 6,03 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 192 \cdot 10^{16} \text{ частиц/м}^2$$

$$\text{Число частиц на } S_{\text{уд}} = 49,2 \text{ м}^2: \\ 49,2 \text{ м}^2 \cdot 192 \cdot 10^{16} \text{ молекул/м}^2 = 94,46 \cdot 10^{18} \text{ молекул}$$

$$\text{Масса частиц в граммах:} \\ 18 \text{ г } H_2O - 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}$$

$x - 94,46 \cdot 10^{18}$  молекул  
— отсюда,  $x = 2,82 \cdot 10^{-3}$  г (см. таблицу).

Количество связанной воды —  $20,8 \cdot 10^3$  г в одном адсорбционном слое, тогда количество мономолекулярных слоев воды составит:

$$20,8 \cdot 10^3 / 2,82 \cdot 10^3 = 7,4 \text{ (6...8 слоев).}$$

В качестве полимерных ионогенных добавок были использованы следующие виды: продукт конденсации нафталинсульфо кислоты с формальдегидом — С-3, триэтаноламиновая соль алкилсульфата — Пеностром, метилсиликонат натрия — ГКЖ-11.

Величина сорбционной способности растворов с добавками, а следовательно, и величина эффективной удельной поверхности, занятой сорбционным слоем влаги, от массовой доли добавки, представлена на рис. 1.

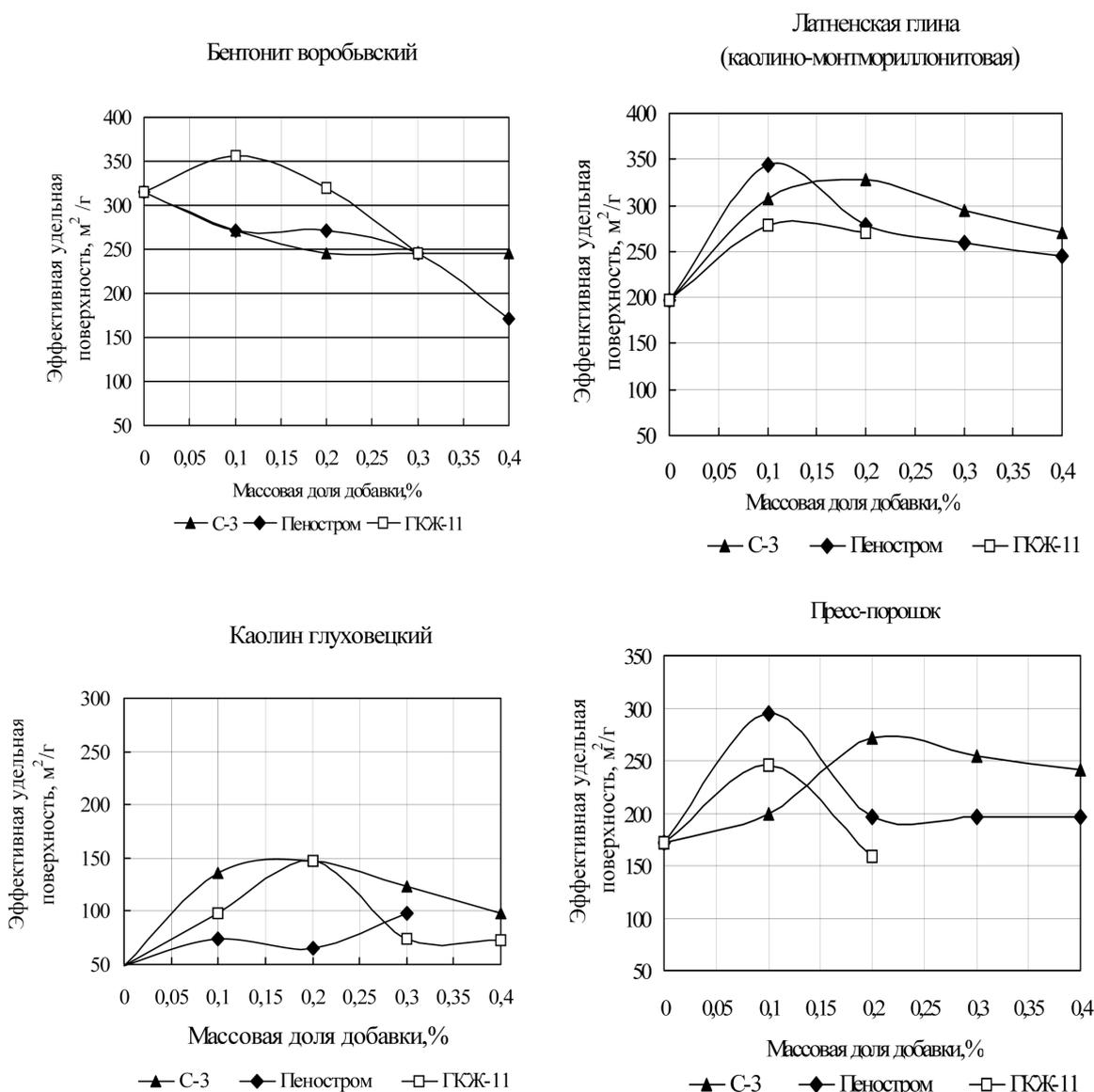


Рис. 1. Изменения эффективной удельной поверхности глинистых дисперсий в зависимости от вида и концентрации ионогенных полимерных добавок

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных графических зависимостей установлено, что наибольшую сорбционную способность проявляли растворы, у которых массовая доля добавки равнялась их критической концентрации мицеллообразования — (ККМ), — для всех адсорбентов, кроме бентонита.

Показатели теплоты смачивания, полученные авторами, вполне сопоставимы с результатами других исследователей, с учетом минералогических групп глинистого сырья и в соответствии с единицами измерения [3].

Максимальное значение эффективной удельной поверхности твердой фазы, покрытой адсорбционным слоем влаги, достигается при концентрации добавок, близкой к их критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В порах и трещинах образуется пленочная вода, что сопровождается возникновением стягивающего капиллярного давления и приводит к самоуплотнению глинистой дисперсной системы и повышению ее плотности [5, 6]. В результате формовочные свойства сырьевой массы улучшаются.

В данных исследованиях в качестве сырьевой массы использовался пресс-порошок. Состав пресс-порошка включает: глину берлинскую — 31%; глину латинскую — 22%; песок — 20%; доломит — 15%; бой плитки — 12%; бентонит — 2%. Для пресс-порошка было рассчитано количество адсорбционно-связанной воды в зависимости от массовой доли добавок. Результаты расчета представлены на рис. 2.

Теплота смачивания и количество связанной воды пресс-порошка при введении ионогенных полимерных добавок незначительно увеличиваются, что обусловлено его составом. Глин в нем находится по массовой доле около 55 %. Остальные композиционные составляющие — песок, доломит, бой плитки — не обладают высокой сорбционной способностью.

Количество связанной влаги наибольшее при концентрации ионогенных добавок Пеностром, равной 0,1%, а для С-3 — 0,2%, что соответствует значениям их ККМ. При данной концентрации добавок свободная поверхностная энергия воды при введении Пенострома уменьшается от  $72,57 \cdot 10^{-3}$  Н/м до  $(29...32) \cdot 10^{-3}$  Н/м, а при введении С-3 — до  $(29...31) \cdot 10^{-3}$  Н/м, что и определяет увеличение количества связанного раствора.

При более высоких концентрациях добавок свободная поверхностная энергия жидкости остается без изменения. Избыточное количество молекул добавок образует полислои на границе раздела фаз и не изменяет поверхностную энергию данных растворов.

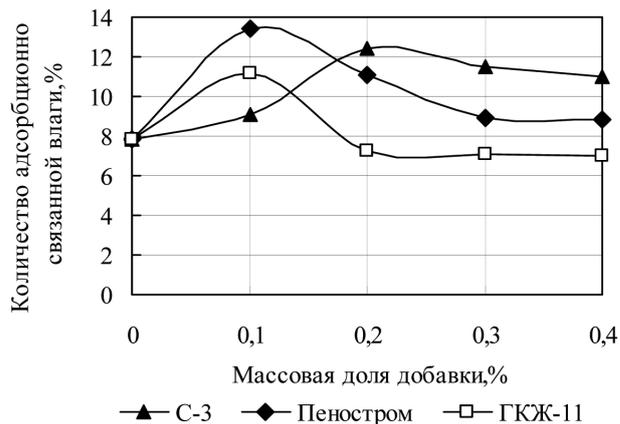


Рис. 2. Количество адсорбционно-связываемой воды в пресс-порошке при введении различных видов ионогенных добавок

Установлено, что адсорбционная активность различных глинистых минералов определяется их структурным строением, эффективной удельной поверхностью, которая определяется количеством адсорбционной влаги.

Показано, что эффективная удельная поверхность глин и количество адсорбционно-связанной влаги увеличивается при использовании в качестве адсорбтивов растворов ионогенных полимерных добавок, что способствует улучшению формовочных свойств пресс-порошка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галабутская Е.А. Система глина-вода. Уч. пособие / Е.А. Галабутская. — Львов: Изд-во Львовского политехн. ин-та, 1962. — 212 с.
2. Осипов В.И., Соколов В.И., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.И. Соколов, Н.А. Румянцева // Под ред. Е.М. Сергеева. — М.: Недра, 1989. — 211 с.
3. Книгина Г.И., Завадский В.Ф. Микрокалориметрия минерального сырья в производстве строительных материалов / Г.И. Книгина, В.Ф. Завадский. — М.: Стройиздат, 1987. — 145 с.
4. Сидоров В.И., Платонова Е.Е., Никифорова Т.П. Общая химия: Учебное издание / В.И. Сидоров, Е.Е. Платонова, Т.П. Никифорова. — М.: А.С.В., 2002. — 220 с.
5. Термодинамическая оценка влияния влажностного фактора на формирование структуры керамических дисперсных масс / А.А. Суслов, В.В. Шаталова, А. Е. Турченко // ВИНТИ №2127-В2001 от 09.10.01.
6. Управление процессами формирования структуры керамических материалов за счет добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) / Е.И. Шмигько, А.А. Суслов, В.В. Шаталова, А.Е. Турченко // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых акад. чтений. РААСН / Белгород. гос. арх.-строит. акад. — Белгород, 2001. — С. 528—531.