



УДК 666.97

**Королев Е.В.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [korolev@mgisu.ru](mailto:korolev@mgisu.ru)

**Московский государственный строительный университет**

Адрес организации: 129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26

**Береговой В.А.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: [vabereg@rambler.ru](mailto:vabereg@rambler.ru)

**Костин Д.С.** – аспирант

E-mail: [kostindimas@yandex.ru](mailto:kostindimas@yandex.ru)

**Пензенский государственный университет архитектуры и строительства**

Адрес организации: 440028, Россия, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28

### **Исследование процессов пластификации сырьевых смесей, применяемых в технологии кремнистого пенокерамобетона\***

#### **Аннотация**

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по определению влияния супер- и гиперпластификаторов на свойства опочных смесей, являющихся основой для получения кремнистой керамики. Установлено влияние комплексных добавок, содержащих пластификатор и соль, хорошо растворимую в воде (электролит). Показано, что совместное введение суперпластификатора и разжижителей на основе солей натрия (например, NaF, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) способствует усилению пластифицирующего эффекта.

**Ключевые слова:** пластификация, пластификатор, разжижитель, опока, пенокерамобетон, теплоизоляционный материал.

Большинство современных технологий производства строительной керамики базируется на использовании традиционного (пластичного) глинистого сырья. За исключением диатомита, применение непластичного керамического сырья в виде кремнистых пород (опоки, трепелы, цеолиты) при изготовлении обжиговых строительных материалов (кремнистой керамики) носит крайне ограниченный характер. В месте с тем, особенность минеральной базы России заключается в исключительно широком распространении во многих регионах (Поволжье, Карелия, Урал, Сахалин, Северный Кавказ и др.) значительных запасов нетрадиционного керамического сырья, представленного опочными месторождениями.

При рациональном использовании опочное сырье позволяет получить стеновую керамику, не уступающую по основным показателям традиционным изделиям этой группы [1]. Однако для получения конкурентоспособной ячеистой керамики необходимо существенное улучшение прочностных показателей кремнистой матрицы, которого можно достичь за счет увеличения степени взаимного спекания кремнеземистых частиц, составляющих основу сырьевого шликера. Важнейшими рецептурными факторами, влияющими на этот процесс, являются дисперсность минеральных частиц, водотвердое отношение сырьевой смеси и наличие флюсующих веществ.

Зависимость продолжительности образования контактов в местах спекания минеральных частиц при обжиге материала от их размера выражается уравнением вида [2]:

$$\tau_2 = \tau_1 \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^\gamma, \quad (1)$$

где  $\tau_2$  – продолжительность спекания частиц размером  $r_2$ ;  $\tau_1$  – продолжительность спекания частиц размером  $r_1$ .

Значение показателя степени  $\gamma$  в формуле (1) зависит от преобладающего механизма процесса спекания и изменяется в широком диапазоне:

$$\gamma \in [1; 4],$$

\* Печатается при поддержке государственного контракта № 16.552.11.7025 от 29.04.2011 г.

( $\gamma = 1$  – при вязком течении; ...;  $\gamma = 4$  – при поверхностной диффузии).

Ускорение процесса спекания частиц сырьевой смеси способствует снижению энергоемкости процесса изготовления и позволяет получить прочный материал за более короткое время обжига. Бережной А.С. получил зависимость, устанавливающую взаимосвязь между степенью спекания  $z$  и прочностью обжигового материала:

$$z = C_1 \frac{R_2 - R_1}{R_1} C_2 \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1}, \quad (2)$$

где  $R_2$  и  $R_1$  – прочность материала после и до спекания,  $\rho_2$  и  $\rho_1$  – плотность после и до спекания,  $C_i$  – числовые коэффициенты.

Таким образом, увеличение дисперсности кремнистых пород (в частности опок) способствует сокращению продолжительности обжига и закономерно (за счет закупорки каналов истечения жидкой фазы) повышает устойчивость пеноминеральных масс, применяемых в технологии кремнистых пенокерамобетонов (ПКБ).

В работе приведены результаты исследований по подбору добавок-разжижителей, способствующих повышению прочностных показателей материала-основы ПКБ. При проведении исследований использованы две характерные разновидности опок – кремнистые и рыхлые (трепеловидные), которые отличаются содержанием в составе примесей глинистых веществ. Полуколичественный рентгенофазовый анализ показал, что состав трепеловидной опоки определяется наличием следующих минералов: кварц, опаловидный кремнезем и кристобалит – 40...60 %; глины (монтмориллонит, сепиолит) – 30...35 %. Минералогический состав кремнистой опоки более однородный и характеризуется наличием кварца и его низкотемпературных разновидностей, а также опаловидного кремнезема.

Результаты экспериментов по влиянию водотвердого (В/Т) отношения на прочность материала-основы базового состава установлены посредством испытаний образцов из трепеловидных опок, обожженных при температуре 900 °С (таблица).

Таблица

**Влияние водотвердого отношения на свойства материала-основы**

Водотвердое отношение	Показатели свойств	
	$R_{сж}^{обож}$ , МПа	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>
0,40	14,0...16,0	1200...1220
0,50	10,0...10,5	1100...1140
0,55	6,1...6,5	1000...1060
0,75	1,4...1,6	900...915
0,90	1,1...1,3	815...830

Установленные экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением вида:

$$R_{сж}^m = \frac{R'_{сж}}{m \left( \frac{B}{T} \right)^n}, \quad (3)$$

где  $R'_{сж}$  – прочность материала-основы при В/Т, равном 0,4;  $n$  и  $m$  – коэффициенты, равные соответственно 3,63 и 26,3.

Установлено, что при водотвердом отношении сырьевой смеси на границе достижения связности и гравитационно-текучего состояния водо-опочного шликера (В/Т=0,35...0,43) возможно получение конструкционно-теплоизоляционных пенокерамобетонов без введения в состав сырьевой смеси добавок, стабилизирующих структуру вспененной минеральной массы (например, портландцемента, гипса, жидкого стекла, извести).

Получение сырьевых смесей с достаточной для последующей поризации подвижностью при столь низких В/Т возможно только при использовании эффективных разжижающих добавок. При выборе добавок дополнительно учитывалось влияние их химического состава на процессы формирования при обжиге оптимального количества стекловидных фаз с заданными свойствами [3].

В качестве добавок-разжижителей при проектировании составов пенокерамобетона были опробованы  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCl}$ , а также добавки-пластификаторы бетона (СП), относящиеся к четырем основным типам:

- на основе сульфированных меламиноформальдегидных поликонденсатов (МФ) – Melment F15C;
- на основе сульфированных нафталинформальдегидных поликонденсатов (НФ) – суперпластификатор С3;
- на основе очищенных лигносульфонатов (ЛСТ) – Бетон Пласт ЛСТ;
- гиперпластификаторы на основе поликарбоксилатов и полиакрилатов (ГП) – Melflux 2651 и 5581, Frame Gyper S, BetonPlast 02 Gyper.

Установлено, что для смесей базового состава ( $\text{В/Т} = 0,45$ ) наибольший пластифицирующий эффект достигается при введении кальцинированной соды и добавки Melflux 5581: при оптимальном количестве увеличение подвижности по отношению к базовому составу достигает 34 и 46 % соответственно.

Анализ полученных данных позволяет констатировать, что эффект пластификации рассматриваемых двухфазных систем проявляется при введении ГП, механизм действия которых обеспечивается наличием существенной стерической составляющей. На это обстоятельство указывает усиление эффекта пластификации в ряду:

Melflux 2651 (12 %) > Melflux 5581 (46 %<sup>\*</sup>).

Пластифицирующий эффект от введения СП типа НФ, МФ или ЛСТ, в механизме действия которых основная роль принадлежит эффекту электростатического отталкивания, обусловленному повышением о-потенциала поверхности частиц в результате адсорбции молекул СП, практически отсутствует. Очевидно, это связано с преобладанием на поверхности частиц опоки отрицательно заряженных активных центров, что приводит к закономерному снижению адсорбции анионоактивных ПАВ, к которым относятся все рассматриваемые вещества.

Формирование ячеистой структуры на основе сырьевых смесей базового состава проводили с применением в качестве порообразователя перекиси водорода в сочетании с разжижающей добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Использование  $\text{H}_2\text{O}_2$  позволило получить образцы конструкционно-теплоизоляционного пенокерамобетона плотностью  $650 \text{ кг/м}^3$  и прочностью более 2,0 МПа.

Для получения теплоизоляционных пенокерамобетонов базовый состав был дополнен портландцементной технологической связкой (10...15 %), способной фиксировать ячеистую структуру в сырьевых системах, сильно разбавленных водой ( $\text{В/Т}$  более 0,85). Установлено, что добавка портландцемента положительно влияет на пластифицирующую способность большинства опробованных пластификаторов. Это происходит в результате частичной нейтрализации кислых поверхностных центров кремнеземистых частиц за счет адсорбции положительно заряженных продуктов гидратации цемента.

Высокая стоимость ГП приводит к целесообразности поиска комплексных добавок на основе СП, эффективно работающих в исследуемых минеральных системах. В работе было проведено исследование совместного влияния СП и разжижителей на основе неорганических солей на вязкость цементно-опочных растворов. Исследование проводили на системах, состоящих из ПЦ-500 и опоки (Ц:П = 1:6).

На рис. 1 и 2 показано совместное влияние некоторых из исследованных разжижителей ( $\text{NaF}$ ), пластификаторов (С-3, Melment F15C) и пенообразователей (ПБ-2000) на вязкость цементно-опочного раствора.

---

\* Для рассматриваемых ГП увеличение численного обозначения в маркировке указывает на увеличение длины боковых гидрофобных полиэфирных цепей и рост стерической составляющей [4].

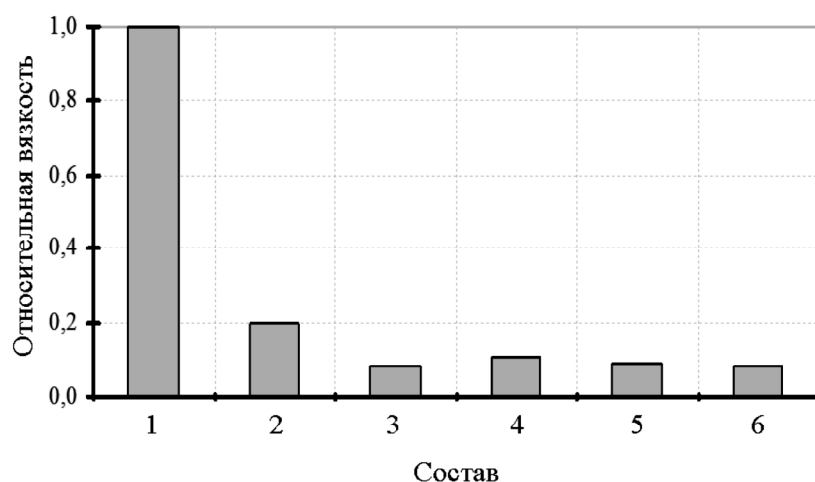


Рис. 1. Влияние добавок на вязкость цементно-опочного раствора:

- 1 – без добавок; 2 – С-3 (0,08 %); 3 – С-3 (0,08 %) + NaF (2 %);  
 4 – С-3 (0,08 %) + NaF (2 %) + ПБ-2000 (0,075 %);  
 5 – С-3 (0,16 %) + NaF (2 %) + ПБ-2000 (0,075 %);  
 6 – С-3 (0,16 %) + NaF (3 %) + ПБ-2000 (0,075 %)

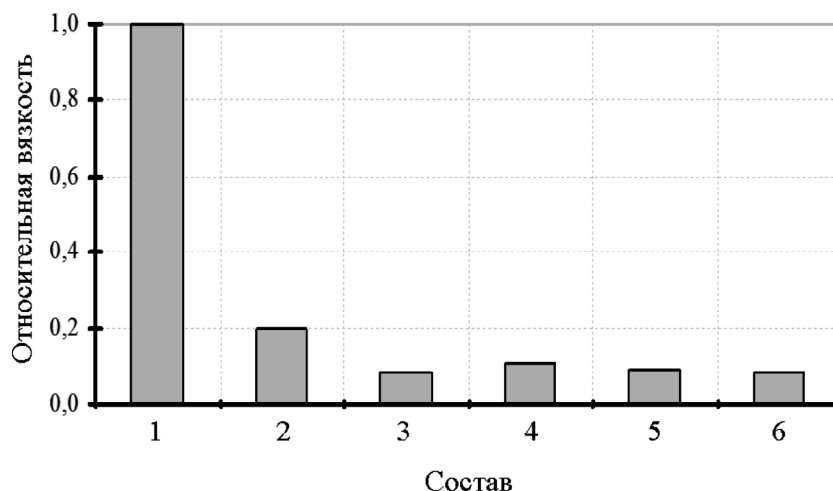


Рис. 2. Влияние добавок на вязкость цементно-опочного раствора:

- 1 – без добавок; 2 – Melment F15C (0,08 %); 3 – NaF (2 %) + Melment F15C (0,08 %);  
 4 – NaF (2 %) + Melment F15C (0,16 %); 5 – NaF (3 %) + Melment F15C (0,16 %);  
 6 – NaF (3 %) + Melment F15C (0,16 %) + ПБ-2000 (0,075 %)

Анализ данных рис. 1 и 2, а также аналогичных исследований, проведенных авторами для других веществ, показал, что при введении комплексной добавки, состоящей из С-3 (или Melment F15C, Бетон Пласт ЛСТ) и NaF (или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), наблюдается значительное увеличение эффекта пластификации. Наличие в растворе пенообразователя несколько снижает пластифицирующий эффект от введения комплексной пластифицирующей добавки.

Синергетический эффект, отмечаемый при совместном введении добавок пластификатора и разжижителя связан с увеличением  $\xi$ -потенциала поверхности минеральных частиц за счет адсорбции пластификатора, что приводит к усилению взаимного отталкивания частиц и их диспергации. Роль добавки электролита NaF сводится к усилению этого эффекта.

Таким образом, совместное введение СП типов НФ, МФ и ЛСТ и разжижителей на основе солей натрия (например, NaF,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) способствует взаимному усилению пластифицирующего эффекта применительно к цементно-опочным смесям, применяемым для получения теплоизоляционных ПКБ.

Для снижения водо-твердого отношения монокомпонентных опочных смесей, используемых при получении конструкционно-теплоизоляционных ПКБ, целесообразно применять гиперпластификаторы, действие которых основано на совокупности электростатического и сферического эффекта. При этом в ряду ГП усиление пластификации связано с увеличением сферической составляющей, в том числе за счет анионной активности.

### Список литературы

1. Котляр В.Д., Талпа В.Д. Опоки – перспективное сырьё для стеновой керамики // Строительные материалы, 2007, № 2. – С. 31-33.
2. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. – М.: Металлургия, 1978. – 480 с.
3. Береговой В.А., Королев Е.В., Баженов Ю.М. Эффективные теплоизоляционные пенокерамобетоны. – М.: МГСУ, 2011. – 264 с.
4. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. – М.: Палеотип, 2006. – 244 с.

**Korolev E.V.** – doctor of technical sciences, professor

E-mail: [korolev@mgsu.ru](mailto:korolev@mgsu.ru)

**Moscow State University of Civil Engineering**

The organization address: 129337, Russia, Moscow, Yaroslavskoye sh., 26

**Beregovoj V.A.** – candidate of technical sciences, assistant professor

E-mail: [vabereg@rambler.ru](mailto:vabereg@rambler.ru)

**Kostin D.S.** – post-graduate student

E-mail: [kostindimas@yandex.ru](mailto:kostindimas@yandex.ru)

**Penza State University of Architecture and Construction**

The organization Address: 440028, Russia, Penza, G. Titova st., 28

### Examination of the plasticizing process of compositions for siliceous foam-ceramic concrete technology

#### Resume

Application of the nonplasticized siliceous raw materials, such as bergmeals, opalous minerals and zeolites during the production of siliceous ceramics are currently of very limited use. Being used properly, the opalous minerals (flask etc.) allow to produce the wall ceramics with properties at least comparable with traditional articles of the same purpose. To obtain such ceramics, it is necessary to improve the strength of siliceous matrix significantly. The improvement can, in turn, be achieved by means of increasing the mutual clinkering rate of siliceous particles, which constitute the basis of the composition. As it was shown by A.S. Bereznoj and K.K. Strelov, the duration of the clinkering necessary to produce the material with predetermined properties, depends strongly on the siliceous particles' size. For the production of their effective foam-ceramic concretes the portland cement is used as a technological bond. Thus, the optimal liquid-solid relation have to be established. This relation can be controlled by means of addition of electrolytes and plasticizers. It is shown, that simultaneous addition of the «S3», «Melment», «F15» and «LST» plasticizers, together with sodium salt based liquifiers (NaF, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, etc) leads to the mutual amplification of the plasticizing effect in case of mixtures (based on portland cement and opalous materials) for production of heat insulation FCC.

The solid-liquid relation of multicomponent mixtures for heat insulating and general-purpose foam ceramic concretes can further be decreased by means of hyperplasticizers addition. This is due to both electrostatic and spherical effect. Among the all hyperplasticizers the ones with domination of later effect (caused by anion activity) are also more effective.

**Keywords:** plasticizing, plasticizer, opaline mineral, foam-ceramic concrete, heat insulating material.

### References

1. Kotlyar V.D., Talpa B.V. Opaline minerals – advanced raw materials for wall ceramics // «Stroilenlyje materially», 2007, № 2. – P. 31-33.
2. Strelov K.K., Mamykin P.S. Technology of fire retardant materials. – M.: «Metallurgija», 1978. – 480 p.
3. Beregovoj V.A., Korolev E.V., Bazhenov Yu.M. Effective foam ceramic concretes for heat insulation. – M.: «MGSU», 2011. – 264 p.
4. Izotov V.S., Sokolova Yu.A. Chemical admixtures for concretes. – M.: «Paleotip», 2006. – 244 p.