

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и Г. С. БЛОХ

**ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИТНО-СПИРТОВОЙ БАРДЫ НА ПРЕДЕЛЬНОЕ
НАПРЯЖЕНИЕ СДВИГА ГЛИНЯНОЙ МАССЫ**

Глиняная масса, применяемая для формовки керамических изделий пластическим способом, представляет собой пластично-вязкое тело. Его структурно-механические свойства, как и ряда других дисперсных систем, характеризуются наличием прочности при сдвиге — пределом текучести наряду со структурной вязкостью (1).

Прочность структуры глин в пластическом состоянии наиболее полно характеризуется предельной величиной напряжений сдвига τ_0 , возникающих в массе под влиянием прилагаемых нагрузок. При напряжениях $\tau < \tau_0$ пластично-вязкое тело ведет себя подобно твердому телу, т. е. обнаруживает область упругости. При $\tau > \tau_0$ происходит пластическое течение системы, причем эффективная вязкость ее уменьшается с увеличением градиента скорости.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния добавки поверхностно-активных лигносульфоновых соединений препарата сульфитно-спиртовой барды (с.с.б.) на прочность структуры масс из легкоплавких кирпичных глин*.

Применение веществ, содержащих лигносульфоновый комплекс, для улучшения качества глин впервые осуществлено в СССР (2). Эти вещества применялись также в качестве пластификатора цементного теста, раствора и бетонных смесей, причем был установлен механизм их действия (3).

В качестве показателя, определяющего прочность структуры, нами выбрана предельная величина сдвиговых напряжений τ_0 , возникновение которых достигается в исследуемой системе. Для определения τ_0 применялся конический пластометр, принцип действия которого разработан и обоснован П. А. Ребиндером с сотр. (4). Примененный метод основан на вычислении величины сдвиговых напряжений, действующих по боковой поверхности металлического конуса, внедряемого в исследуемую массу под влиянием постоянной нагрузки, прилагаемой вдоль оси конуса. Предельная величина сдвиговых напряжений соответствует состоянию равновесия внешних сил и пластической прочности системы, которое фиксируется максимальной глубиной погружения конуса в исследуемую массу.

Вычисления τ_0 производятся по формуле:

$$\tau_0 = k \frac{p}{h^2} \text{ кг/см}^2$$

где k — постоянная, зависящая от величины угла осевого сечения конуса; p — прилагаемая нагрузка в кг; h — максимальная глубина погружения конуса в систему в см.

* Экспериментальная работа проводилась в Общесоюзном научно-исследовательском институте строительной керамики.

Применимость описанной методики определения τ_0 с прибором конструкции М. П. Воларовича и С. Н. Маркова для глиняных масс в исследованном интервале влажностей установлена нами совместно с И. А. Альперовичем и доказывается независимостью определяемой величины предельного напряжения сдвига от угла применяемого конуса и рабочей нагрузки, т. е. инвариантностью метода.

На рис. 1 приведены кривые зависимости предельного напряжения сдвига масс из глин Бескудниковского и Ашхабадского месторождений от влажности с различным содержанием добавки с.с.б.

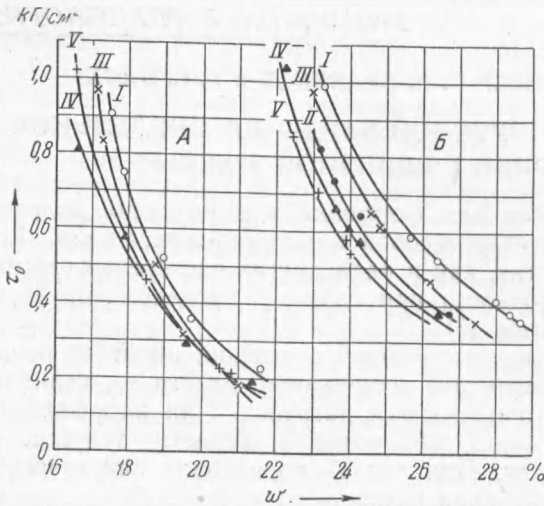


Рис. 1. А — ашхабадская глина, Б — бескудниковская глина. I — масса без добавки; II—V — добавка с.с.б.: II — 0,1%, III — 0,2%, IV — 0,5%, V — 1%

деления τ_0 из образца бралась проба на влажность.

Расположение кривых на рис. 1 указывает, что добавка с.с.б. во всем интервале исследования снижает пластическую прочность глиняных масс. Однако симбатной зависимости между величиной снижения предельного напряжения сдвига и процентным содержанием с.с.б. не наблюдается. Последнее иллюстрируется экстремальными точками на кривых рис. 2.

Кривые I и II выражают зависимость между нормальной формовочной влажностью и содержанием добавки с.с.б. соответственно, для бескудниковской и ашхабадской глин. Формовочная влажность глин без добавки неоднократно определялась обычным способом. При построении кривых I, II величина τ_0 принималась постоянной, соответствующей таковой для глиняной массы, не содержащей добавки. Кривые III (ашхабадская глина) и IV (бескудниковская глина) показывают характер изменения τ_0 при увеличении процентного содержания с.с.б.

Сущность действия добавки с.с.б. на пластическую прочность глиняной массы может быть объяснена с привлечением современных пред-

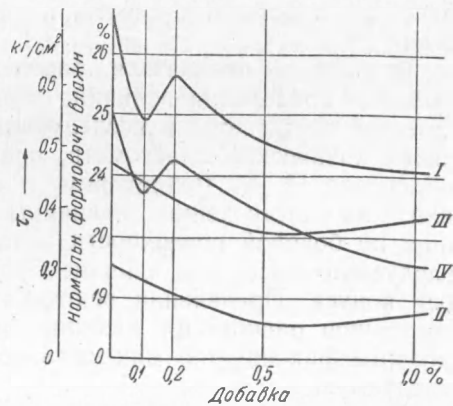


Рис. 2. I и IV — бескудниковская глина, II и III — ашхабадская глина. I — $\tau_0 = 0,5 \text{ кг/см}^2 = \text{const}$; II — $\tau_0 = 0,4 \text{ кг/см}^2 = \text{const}$; III — $w = 19\% = \text{const}$; IV — $w = 26\% = \text{const}$

ставлений физико-химии поверхностных явлений. Пластичность концентрированных водных минеральных суспензий связана с наличием на поверхности твердой фазы адсорбированных пленок воды (5), которые препятствуют непосредственному контакту (сцеплению) минеральных частиц.

Коагуляционные структуры (6, 7), характерные для многих систем с асимметричными частицами твердой фазы, образуются за счет, главным образом, молекулярных сил. Максимальная интенсивность сил молекулярного сцепления возникает в местах утоньшения или прорыва сольватных оболочек.

Поверхностные явления, обуславливающие структурообразование и, вследствие этого, реологические свойства технических суспензий, в последние годы регулируются в довольно широких пределах добавками малых количеств адсорбирующихся поверхностно-активных веществ. Явления, происходящие на границе раздела фаз в дисперсных системах, и механизм влияния поверхностно-активных веществ на эти явления наиболее полно разработаны в СССР П. А. Ребиндером. В исследованиях реологических свойств цементно-водных суспензий (8, 9) зафиксировано уменьшение предельного напряжения сдвига цементных паст в присутствии добавки с.с.б.— гидрофилизующая добавка, как и в нашем случае, оказывает пластифицирующий эффект.

Последний объясняется П. А. Ребиндером (3) образованием на поверхности минеральных частиц коллоидно-адсорбционных пленок (повидимому, мономолекулярных) поверхностно-активного вещества, обуславливающих значительное развитие гидратных оболочек. Наличие адсорбционной защитной оболочки приводит к стабилизации системы, так как при этом уменьшается способность частиц к коагуляции. Уменьшая силы сцепления между частицами, такие стабилизирующие слои обеспечивают гидродинамическую смазку, т. е. снижают внутреннее трение в дисперсной системе.

В действии добавки с.с.б. на глиняные суспензии наблюдается много аналогичного с влиянием, оказываемым добавкой на цементные пасты. Диспергирующий эффект добавки с.с.б. к глинам наблюдается почти всегда, что указывает на ослабление сил коагуляционного структурообразования. Последнее в сочетании с влиянием добавки с.с.б. на толщину и упругость «полутвердых» водных пленок вокруг частиц твердой фазы, по всей вероятности, непосредственно обуславливает понижение пластической прочности системы.

В табл. 1 для исследованных глин показано суммарное количество фракций с размерами частиц $< 0,01$ мм (в %), полученное седиментометрическим анализом (по Качинскому).

Подготовка проб глины с различным содержанием с.с.б. осуществлялась растиранием в фарфоровой ступке резиновым пестиком в течение 15 мин. Результаты анализа показывают значительное увеличение дисперсности глины (особенно грубодисперсной с высоким содержанием карбонатов — ашхабадской) добавкой с.с.б. Для сравнения в последней графе табл. 1 даны цифры, полученные при подготовке проб к седиментометрическому анализу обработкой 0,05 N раствором HCl до потери реакции на кальций с последующей обработкой 0,1 N раствором NaOH до pH 8,5. Из приведенных данных явствует, что добавка с.с.б. ослабляет силы

Таблица 1

Глины	Добавка с.с.б. в %					
	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	0,0
Бескудниковская	45,4	48,85	49,77	48,35	59,58	47,01
Ашхабадская . .	15,04	25,54	40,15	49,47	44,26	31,81

к седиментометрическому анализу обработкой 0,05 N раствором HCl до потери реакции на кальций с последующей обработкой 0,1 N раствором NaOH до pH 8,5. Из приведенных данных явствует, что добавка с.с.б. ослабляет силы

коагуляционного структурообразования, т. е. способствует стабилизации системы в большей мере (для приведенного диапазона фракций), чем удаление ионов кальция из глины и насыщение ее катионами натрия.

Рассматривая в их взаимосвязи явления пептизации и снижения пластической прочности глиняных масс, можно объяснить наличие экстремальных точек на кривых рис. 2. По аналогии с объяснением П. А. Ребиндера для подобных явлений (¹⁰, ¹¹) можно предположить, что увеличение числа контактов между частицами в определенных пределах дозировки поверхностно-активной добавки, обусловленное сильной пептизацией, приводящей к увеличению удельной поверхности твердой фазы, преобладает над эффектом адсорбционной блокировки мест возможных контактов. В этих случаях кривая зависимости τ_0 от концентрации с.с.б. поворачивается кверху.

Из приведенных данных видна возможность снижения количества воды, применяемой для затворения глиняной массы (для бескудниковской глины на 9% от общего количества воды, для ашхабадской — на 5%) с сохранением у последней пластической прочности, отвечающей нормальной формовочной влажности. Возможность уменьшения количества воды затворения в присутствии добавки с.с.б. в сочетании с ускоряющим влиянием с.с.б. на скорость влагоотдачи глин (¹²) может являться существенным фактором интенсификации процесса сушки в керамической технологии.

Уменьшение предельного напряжения сдвига глиняной массы с помощью добавки с.с.б. может представить для керамической технологии известный интерес еще со следующей точки зрения. Величина τ_0 глин изменяется при прохождении глины через глинообрабатывающие агрегаты в сторону уменьшения с одновременным увеличением однородности массы. Оба эти фактора симбатно связаны со степенью разрушения карьерной структуры глины в процессе перемешивания и переминания, сопровождающемся более равномерным распределением в массе влаги и различных включений (¹³).

Показано, что величина τ_0 глиняной массы при прохождении глинообрабатывающей технологической нитки снижается в среднем на 20% с одновременным уменьшением вариаций частных значений, полученных на одном образце, от 32 до 7%. Уменьшение τ_0 в наших опытах для бескудниковской глины составляет 40% (1,0% с.с.б.), для ашхабадской 24,3% (0,5 с.с.б.). Изложенное показывает значение добавки с.с.б. для улучшения формовочных свойств глин.

Поступило
16 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. П. Воларович, Применение методов исследования вязкости и пластичности в прикладной минералогии, М.—Л., 1934. ² П. П. Будников, Ст. в сборн. экспериментальн. работ по исследов. глин, 1927. ³ П. А. Ребиндер, Г. И. Логинов, Вести. АН СССР, № 10 (1951). ⁴ Б. Я. Ямпольский, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, в. 6 (1948). ⁵ П. П. Лазарев, ЖПФ, 6, в. 1 (1932). ⁶ П. А. Ребиндер, Тр. совещ. по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, изд. АН СССР, 1, 1941. ⁷ К. А. Поспелова, Конспект лекций П. А. Ребиндера по общему курсу коллоидной химии, 1950. ⁸ В. В. Стольников, П. А. Ребиндер, Е. В. Лавринович, ДАН, 81, № 3 (1951). ⁹ В. В. Стольников, Изв. ВНИИ гидротехники, 41 (1949). ¹⁰ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, в. 3 (1948). ¹¹ И. Н. Серб-Сербина, П. А. Ребиндер, там же, 9, в. 5 (1947). ¹² П. П. Будников, М. И. Хигерович, Г. С. Блох, ДАН, 82, № 1 (1952). ¹³ С. П. Ничипоренко, Л. Б. Шабашкевич, Стекло и керамика, № 4 (1952).