

Исследование устойчивости пен в технологиях пористых материалов

В.А. Береговой

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Аннотация: Исследованы процессы формирования минеральных пен применительно к технологии ячеистых жаростойких материалов. Установлены причины ухудшения качества пены при ее наполнении частицами алюминатных цементов и предложены способы, препятствующие быстрому разрушению трехфазных пен

Ключевые слова: Трехфазные пены, устойчивость, управляющие воздействия, структурообразующие процессы, ячеистые строительные материалы, жаростойкие бетоны.

Получение стабильной во времени вспененной массы при максимальной степени ее наполнения частицами минеральной фазы является технологической операцией, определяющей структурно-зависимые свойства ячеистого строительного материала. Значительное количество одновременно протекающих, взаимозависимых и зачастую разнонаправленных процессов, влияющих на показатели пеноминеральных масс, значительно усложняет управление качеством пены при ее совмещении с твердой фазой сырьевой смеси.

Структурная чувствительность показателей свойств ячеистых материалов приводит к тому, что они существенно изменяются ($\Delta P(t) < \Delta P_{max}$) в периоде прогнозной эксплуатации конструкции. В общем виде свойства материала в процессе долговременной работы выражаются зависимостью [1]

$$P(t) = P_0 \pm \Delta P(t), \quad (1)$$

где $P(t)$ – уровень свойств материала к моменту времени t ; P_0 – то же в момент изготовления; $\Delta P(t)$ – изменение свойств, возникающее при эксплуатации.

Для проведения системно-структурного анализа сложных технологических процессов, к которым относится приготовление пеноминеральных композиций, необходимо знать общие закономерности

изменения внутриэлементных составляющих k_i таких систем от результирующего воздействия структурно-формирующих процессов (C_i)

$$k_{i\{sum\}} = f\left(\sum_{i=1}^n C_i \cdot q_i\right) \quad (2)$$

где q – коэффициент весомости, i -ого структурно-формирующего процесса, n – общее число главных процессов (управляющих факторов).

Это обуславливает необходимость проведения специальных исследований с целью установления управляющих факторов, способствующих улучшению качества ячеистой структуры материала.

К факторам, определяющим характер протекания процессов формирования микро- и макроструктуры *трехфазных пен*, относятся минералогический состав и дисперсность минеральных частиц.

В технологии жаростойких ячеистых материалов гидравлического типа твердения в качестве связующего вещества широко применяют высокоглиноземистые цементы (ВГЦ). Наличие в составе вяжущего большого количества алюминатов кальция (C_2A , CA) сильно усложняет задачу генерирования устойчивых пеносистем на этапе формирования ячеистой структуры бетона [2, 3].

Поскольку этап интенсивного формирования структуры жаростойкого бетона заканчивается только после его первого нагрева, то для изготовления таких композитов экономически целесообразно применять более доступные синтетические пенообразующие вещества [4, 5]. В этом случае негативное влияние пенообразующих А-ПАВ на процессы гидратации ВГЦ нивелируется в процессе работы материала в ограждающих конструкциях теплогенерирующего оборудования или термических печей (уравнение 1).

Долговременная стабильность трехфазных пен лимитируется скоростью истечения воды из межпленочного пространства [6]. Скорость процесса разрушения такой системы выражается уравнением:

$$v = \frac{k \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{V_{\text{пор}}}{N \cdot \pi}} \right)^2 \cdot g \cdot \rho}{\eta \cdot \xi \cdot \pi} \cdot \left(1 - V_{\text{пор}}^{\frac{2}{3}} \right), \quad (3)$$

где η – вязкость раствора; $V_{\text{пор}}$ – общая пористость ячеистого бетона; N – среднее количество пор; ρ – средняя плотность дисперсионной среды; ξ – коэффициент извилистости каналов; k – числовой коэффициент.

Из уравнения (3) следует, что реотехнологические особенности свежеприготовленной ячеисто-минеральной смеси (динамическая вязкость, предельное напряжение сдвига, период релаксации) являются главными структурно-формирующими процессами на ранних этапах изготовления материала.

Влияние минералогического состава вяжущего вещества на вязкость цементных растворов, содержащих добавку анионоактивного пенообразователя (ПО), показано на рис. 1

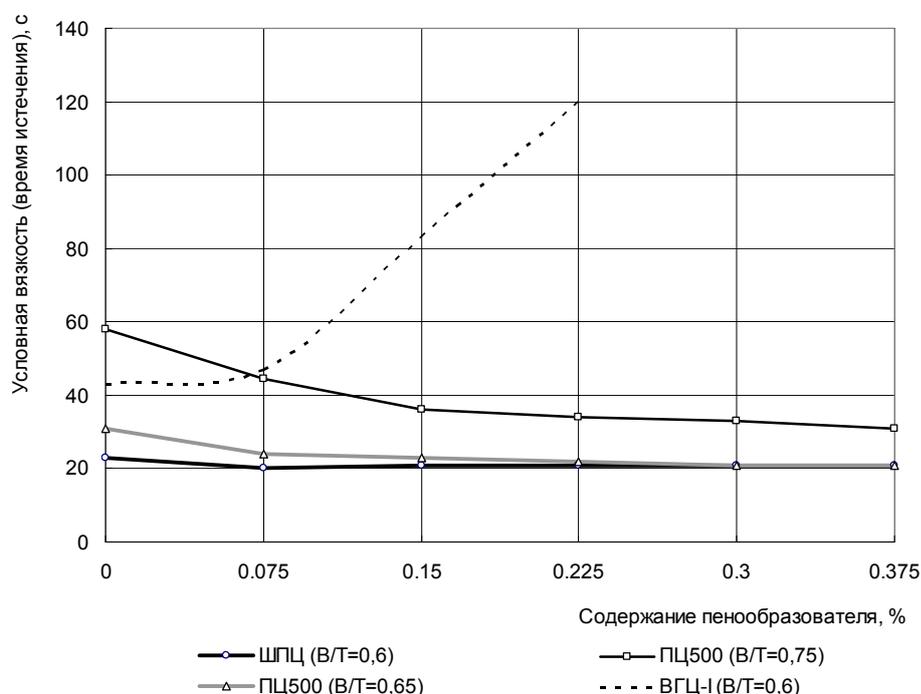


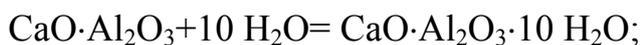
Рис. 1. – Вязкость раствора с добавкой ПО (% от массы цемента)

Анализ данных на рис.1 показывает, что увеличение содержания пенообразователя сопровождается возрастанием условной вязкости только

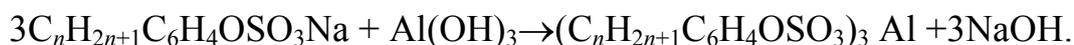
для растворов на основе ВГЦ. Для аналогичных систем на основе портландцемента (ПЦ) и шлакопортландцемента (ШПЦ) наблюдается незначительное разжижение.

Различия в характере изменения вязкости обусловлено особенностями минералогического состава и продуктов гидратации рассматриваемых групп цементов [7]. Для высокоглиноземистых цементов характерно специфическое химическое взаимодействие продуктов его гидратации с активной частью пенообразователя. Порядок прохождения этого процесса можно описать следующей схемой:

1. Гидратация ВГЦ с образованием гидроксида алюминия [8]:



2. Взаимодействие $\text{Al}(\text{OH})_3$ с активной частью пенообразователя:



3. Образование гелеобразных алюминийорганических соединений.

Согласно уравнению (3), увеличение вязкости растворов должно приводить к повышению долговременной стабильности трехфазной пены. Вместе с тем результаты последующих экспериментов показали, что замена ПЦ (или ШПЦ) на ВГЦ приводит к обратному эффекту. Одна из возможных причин заключается в критическом снижении концентрации молекул пенообразователя в системе, что сопровождается повышением величины поверхностного натяжения раствора и ростом давления Лапласа [9]. Влияние солей алюминия на процесс саморазрушения пеномассы иллюстрирует кривая (2) на рис. 2.

Согласно полученным данным, введение 1% добавки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ значительно увеличивает синерезис пены.

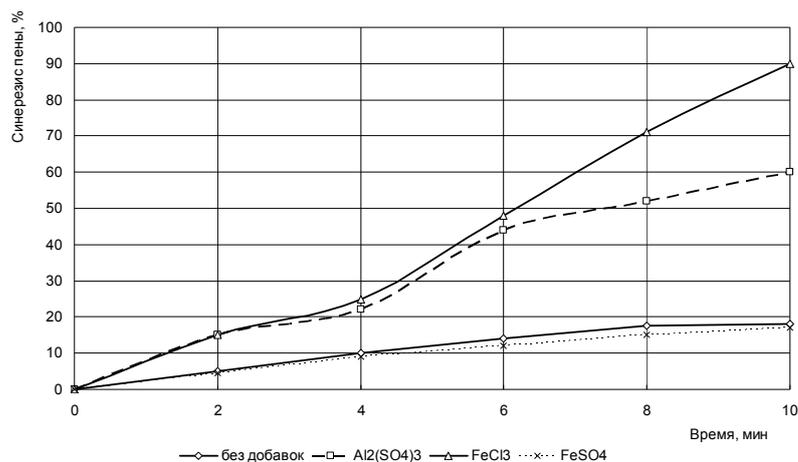
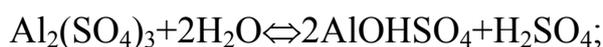


Рис. 2. – Влияние солей (1 %) на синерезис пены

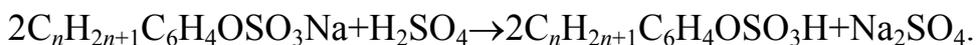
Дополнительным деструктурирующим фактором является гидролиз солей алюминия, протекающий с образованием в кислой среды по схеме:



Снижение водородного показателя раствора приводит к снижению стабильности пен, генерируемых из водных растворов анионноактивных ПАВ, по следующим причинам:

- влияние гидрид-иона (H^-) и гидроксогруппы на взаимодействие гидрофильных и гидрофобных частей молекул, сдвигающее равновесие между адсорбцией ПАВ и мицеллообразованием;

- перевод солеобразных ПАВ в менее растворимые органические кислоты:



Аналогичное влияние на устойчивость пен, получаемых из растворов пенообразователей на основе А-ПАВ, будут оказывать и другие соли сильных кислот и слабых оснований, особенно с многовалентными катионами (например, FeCl_3).

Повышение долговременной стабильности трехфазных пен было реализовано путем введения в состав стабилизаторов. Установлено, что использование добавок полиакриламида и карбамидно-формальдегидной

жидкости обеспечивает долговременную стабильность исследуемых трехфазных систем до момента схватывания цементирующего вещества.

Таким образом, для разработанных материалов основными структуроформирующими факторам, являются реологические свойства и химическое взаимодействие цемента с молекулами А-ПАВ;

- полимерные добавки значительно улучшают качество наполненной пены, обеспечивая ее долговременную устойчивость;
- для улучшения прочностных показателей композита возможно применение армирующих волокон [10].

Литература

1. Грызлов В.С. Избранные труды. Череповец: ЧГУ, 2013. 350 с.
 2. Береговой В.А., Прошина Н.А., Береговой А.М. Жаростойкие пенобетоны. Пенза: ПГУАС, 2007. 111 с.
 3. Горин В.М., Сухов В.Ю. Легкий жаростойкий бетон ячеистой структуры //Строительные материалы. 2003. № 8. С. 17-19.
 4. Прошин, А.П., Береговой В.А., Береговой А.М. Ячеистый бетон для теплоизоляции ограждающих конструкций зданий и инженерных коммуникаций // Строительные материалы. 2002. № 3. С. 14-15.
 5. Proshin A.P., Beregovoi V.A., Beregovoi A.M. Unautoclave foam concrete in construction, adopted to the regional conditions //Proceedings of the International conference on the use of foamed concrete in construction .2005. Scotland, P. 113
 6. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: «Химия», 1975. 264 с.
 7. Коровкин М.О., Гринцов Д.М., Ерошкина Н.А. Рациональное применение инертных минеральных добавок в технологии бетона//Инженерный вестник Дона, 2017, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4361
 8. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986. 208 с.
-



9. Beregovoi V.A., Beregovoi A.M. Heat-resistant porous composite based on ordinary clay for thermal insulation of hot surfaces//Key engineering materials. 2017. Т. 736 КЕМ. pp. 166-170.
10. Ерошкина Н.А., Саденко С.М., Коровкин М.О. Влияние полимерной фибры на механические свойства геополимерного раствора//Инженерный вестник Дона, 2017, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4050

References

1. Gryzlov V.S. Izbranye trudy [Selected works].Cherepovets: ChGU, 2013.350 p.
2. Beregovoi V.A. Proshina N.A., Beregovoi A.M. Zharostoykie penobetony. [Heat resistant foam concerts]. Penza: PGUAS, 2007. 111 p.
3. Gorin, V.M., Suhov V.Y. Stroitel'nye materialy (Rus). 2003.№ 8. pp. 17-19.
4. Proshin A.P., Beregovoi V.A, Beregovoi A.M. Stroitel'nye materialy (Rus). 2002. № 3. pp. 14-15
5. Proshin A.P., Beregovoi V.A., Beregovoi A.M. Proceedings of the Int. Conference on the Use of Foamed Concrete in Construction 2005. Scotland. P. 113
6. Tikhomirov V.K. Peny. Teoriya i praktika ikh polucheniya i razrusheniya. [Foams. Theory and practice of their reception and destructions]. М.: «Khimiya», 1975. 264 p.
7. Korovkin M. O., Hryntsiv D. M., Eroshkina N.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2017, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4361
8. Kuznecova, T.V. Aljuminatnye i sul'foaljuminatnye cementy [Aluminate and sulfoaluminate cements]. М.: Stroyizdat, 1986. 208 p.
9. Beregovoi V.A., Beregovoi A.M. Key engineering materials. 2017. Т. 736 КЕМ. pp. 166-170.
10. Eroshkina N.A, Sadenko S.M, Korovkin M.O. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2017/4050